

Thèse de Doctorat

Laure BOUCARD

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université de Nantes Angers le Mans*

École doctorale : *Science pour l'Ingénieur, Géoscience, Architecture*

Discipline : *Génie civil*

Spécialité : *Chimie des matériaux*

Unité de recherche : *Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux*

Soutenue le 01/12/2016

Déstabilisation des émulsions de bitume et évaluation du comportement à l'interface huile/eau

JURY

Rapporteurs : **Dominique LANGEVIN**, Directeur de Recherche, LPS, Orsay
Philippe MARCHAL, Ingénieur de Recherche, LRGP, Nancy

Président du Jury : **Jack LEGRAND**, Professeur des Universités, GEPEA, Saint-Nazaire

Examineurs : **Fabienne FARCAS**, Directeur de Recherche, IFSTTAR, Marne la Vallée
Vincent GAUDEFROY, Chargé de Recherche, IFSTTAR, Nantes
Laurence LAPALU, Ingénieur de Recherche, Total, Solaize

Directeur de Thèse : **Ferhat HAMMOUM**, Directeur de Recherche, IFSTTAR, Nantes

Co-directeur de Thèse : **Véronique SCHMITT**, Directeur de Recherche, CRPP, Bordeaux

Remerciement

Cette thèse s'est déroulée à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux de Bouguenais, et a été cofinancée par la région Pays de la Loire. Je tiens à remercier en premier lieu M. Ferhat Hammoum, directeur de l'unité Matériaux pour les Infrastructures de Transport pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Dominique Langevin et M. Philippe Marchal qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, ainsi qu'à M. Jack Legrand, Mme Fabienne Farcas et Mme Laurence Lapalu qui ont accepté d'en être les examinateurs.

Je remercie également Mme Véronique Schmitt qui a co-dirigé ce travail de thèse avec beaucoup d'intérêt et de compétence et qui a toujours su se rendre disponible quand cela était nécessaire. Merci pour tous les conseils et les discussions qui ont énormément contribué à faire avancer et évoluer le travail de thèse.

Mes remerciements vont aussi tout particulièrement à M. Vincent Gaudefroy, co-encadrant de cette thèse, pour m'avoir soutenu et m'avoir fait confiance tout au long de ce travail. Merci pour tes conseils pertinents, ta présence et ton enthousiasme.

Merci à M. Emmanuel Chailleux pour ses précieux conseils en rhéologie. Merci aussi à M. Lionel Odie et Mme Anke Lindner pour avoir suivi le sujet.

Merci à Dinarzed Diafi, Cedric Petiteau, Eric Laurichesse, Gilles Didelet et Nadège Buisson qui m'ont aidé pour la réalisation d'essais de caractérisation et pour la fabrication des émulsions.

Un grand merci aussi à Flore Vendé et Lucie Marius qui ont contribué par la réalisation de leur stage à ce travail de thèse.

Merci aux personnes de l'équipe MIT non cités par ailleurs qui ont participé à la bonne ambiance : Miguel, Justine, Anthony, Olivier, Julien, Jean-phi, Stéphane, Sébastien et Jérôme.

Je tiens également à remercier tous mes amis qui n'ont pas été directement impliqués dans cette thèse, mais qui m'ont apporté leur soutien durant ces trois années.

Pour terminer, je remercie évidemment ma famille, mes parents qui m'ont inculqué de bonnes valeurs et mes frères pour leur présence et leur soutien indéfectible.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Synthèse bibliographique	5
1. Physico-chimie des interfaces.....	7
1.1 La tension superficielle.....	7
1.2 Pression de Laplace.....	8
2. Généralités sur les émulsions.....	9
2.1 Les tensioactifs	9
2.1.1 Association de tensioactifs : les micelles.....	10
2.1.2 Notion de HLB (Balance hydrophile/hydrophobe).....	11
2.2 Stabilité des émulsions.....	12
2.2.1 Interactions attractives	12
2.2.2 Interactions répulsives électrostatiques	14
2.2.3 Théorie DLVO.....	15
2.2.4 Stabilité des émulsions à base d'huile cristallisable	20
3. Spécificité des matériaux à l'émulsion	24
3.1 Les bitumes.....	24
3.1.1 La composition chimique du bitume	24
3.1.2 Les tensioactifs naturellement présents dans le bitume	27
3.1.3 La microstructure de surface du bitume	32
3.2 La phase aqueuse	35
3.2.1 Composition.....	35
3.2.2 Interaction entre le tensioactif synthétique de la phase aqueuse et les tensioactifs naturels du bitume à l'interface eau-huile.....	35
3.3 Les granulats.....	36
3.3.1 La granularité.....	36
3.3.2 La nature pétrographique.....	36
4. Rupture des émulsions de bitume	38
4.1 Phénomène d'adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface granulat/eau.....	38
4.1.1 Les mécanismes d'adsorption du tensioactif.....	38
4.1.2 Les modèles d'adsorption de tensioactifs cationiques sur une surface hydrophile.....	40
4.2 Influence du pH sur la stabilité des émulsions.....	41
4.3 Coalescence des gouttes de bitume et phénomène de gélification/percolation.....	42
4.3.1 Présentation du phénomène	42

4.3.2	Le temps de percolation	43
4.3.3	La contraction du réseau percolé	43
5.	Conclusions de la partie bibliographique.....	44
Chapitre 2 Matériels et Méthodes		45
1.	Méthodes d'émulsification	47
1.1	Emulsificateur de Couette.....	47
1.2	Moulins colloïdaux	48
2.	Caractérisation des matériaux	51
2.1	Caractérisation des émulsions.....	51
2.1.1	Microscopie optique	51
2.1.2	Granulométrie laser	51
2.2	Caractérisation des bitumes	53
2.2.1	Fractions SARA.....	53
2.2.2	Analyse calorimétrique différentielle	54
2.2.3	Indice d'acide des bitumes.....	56
3.	Mesure des propriétés superficielles et interfaciales	58
3.1	Principe de la tensiométrie.....	58
3.2	Mesure des isothermes d'adsorption et détermination de la CMC	60
4.	Caractérisation rhéologique	62
4.1	Définition des grandeurs	62
4.2	Mesures rhéologiques	64
Chapitre 3 Choix des systèmes et caractérisation		65
1.	Les tensioactifs	67
1.1	Propriétés interfaciales des tensioactifs	68
1.1.1	Rappels théoriques.....	68
1.1.2	Influence du pH	69
1.1.3	Influence de la présence d'électrolyte	70
1.1.4	Interprétation des résultats	73
2.	Les huiles modèles et les additifs	76
2.1	Les huiles modèles	76
2.2	Les additifs.....	76
3.	Les bitumes	78
3.1	Caractérisation chimique des bitumes étudiés	78
3.1.1	Fractions SARA et Indice d'acide	78
3.1.2	Analyse calorimétrique différentielle	79
3.2	Caractérisation rhéologique des bitumes étudiés	80

3.2.1	Classification par grade des bitumes	80
3.2.2	Essais rhéologiques.....	81
3.3	Les bitumes modifiés	84
4.	Les émulsions	86
4.1	Les émulsions formulées : caractérisation et formulation	86
4.2	Caractérisation rhéologique	87
4.2.1	La rhéologie des émulsions : généralité.....	87
4.2.2	Caractérisation rhéologique des émulsions de bitume de référence	91

Chapitre 4 Etude de la déstabilisation des émulsions stabilisées par les tensioactifs

cationiques 97

1.	Influence des électrolytes sur la stabilité des émulsions.....	99
1.1	Influence de NaCl et KBr	99
1.1.1	Emulsions stabilisées avec le tensioactif de type diamine.....	99
1.1.2	Emulsions stabilisées avec le TTAB	101
1.2	Influence de NaOH	105
1.2.1	Emulsions stabilisées avec la diamine	105
1.2.2	Emulsions stabilisées avec le TTAB	107
1.2.3	Evolution du pH des émulsions en fonction de la concentration en NaOH.....	113
1.3	Bilan.....	115
2.	Caractérisation rhéologique de la déstabilisation des émulsions.....	120
2.1	Mise en place de la procédure de suivi <i>in-situ</i> de la déstabilisation de l'émulsion.....	120
2.2	Paramètres influençant la cinétique de déstabilisation	124
2.2.1	Influence de la concentration en NaOH.....	125
2.2.2	Influence de la température.....	126
2.3	Interprétation des résultats	127

Chapitre 5 Influence de la composition du bitume sur la stabilité des émulsions 131

1.	Evaluation de la déstabilisation des émulsions de bitume modifié	133
1.1	Caractérisation des bitumes modifiés	133
1.1.1	Analyse calorimétrique différentielle	133
1.1.2	Indice d'acide.....	136
1.1.3	Rhéologie.....	137
1.2	Etude de la déstabilisation des émulsions formulées avec les bitumes additivés	138
1.2.1	Bitume paraffinique additivé avec le fluxant.....	138
1.2.2	Bitume naphtéinique additivé à 3% avec des paraffines.....	141
1.2.3	Bitume paraffinique additivé avec les acides naphtéiniques commerciaux.....	142
1.3	Etude de la déstabilisation des émulsions formulées avec les mélanges de bitumes.....	143

1.4	Suivi rhéologique de la déstabilisation	144
1.5	Interprétation des résultats	146
1.5.1	Mise en évidence de l'influence des fractions cristallisables	146
1.5.2	Bilan sur le comportement de déstabilisation des émulsions de bitume modifié	147
1.6	Conclusion	148
2.	Etude des transferts de molécules à l'interface bitume/phase aqueuse.	150
2.1	Mise en place du protocole	150
2.1.1	Choix des systèmes.....	150
2.1.2	Méthodologie.....	151
2.2	Résultats obtenus	153
2.2.1	Evolution du pH de la phase aqueuse après la mise en contact avec le bitume.....	153
2.2.2	Résultats de tensiométrie	155
2.2.3	Etude des transferts de molécules avec le bitume paraffinique additivé à 0,87% d'acides naphéniques.....	160
2.3	Bilan.....	163
	Conclusion générale	167
	Bibliographie	172

Introduction

Depuis le début du 20^{ième} siècle, les émulsions de bitume sont employées dans la construction et l'entretien des routes. Leur utilisation s'est fortement développée en France, qui tient le deuxième rang de la production mondiale après les Etats-Unis.

Le contexte économique et industriel de ces 10 dernières années tend à accélérer et favoriser les pratiques routières plus respectueuses de l'environnement, plus économes en énergie et ayant un faible impact sur la santé des travailleurs. Les matériaux fabriqués « à froid » à l'émulsion de bitume constituent une bonne alternative pour répondre à ces problématiques. En effet, l'utilisation d'émulsions de bitume permet un enrobage des granulats à des températures inférieures à 100°C, grâce à leur viscosité qui reste très faible à ces températures, ce qui n'est pas possible avec le bitume. Par rapport aux enrobés à chaud, les mélanges traités à l'émulsion de bitume présentent donc comme avantages, une économie d'énergie de chauffage du liant et des granulats et la diminution des émissions de gaz à effet de serre. Cependant, il existe des inconvénients qui ont pour conséquence de limiter leur usage :

- Les propriétés mécaniques finales des matériaux à l'émulsion sont inférieures à celles des enrobés à chaud,
- La formulation de l'émulsion doit être adaptée à chaque utilisation (rupture rapide ou lente) et à la nature minéralogique des granulats à traiter puisque le comportement de rupture est dépendant des phénomènes physico-chimiques intervenant lors de la mise en contact avec les granulats,
- Le processus de rupture des émulsions est mal connu et les paramètres influençant la déstabilisation sont difficiles à identifier.

Des travaux ont été menés afin d'élucider certaines des problématiques liées à ces matériaux notamment afin de pallier le manque de connaissance sur les phénomènes physico-chimiques et les mécanismes intervenant dans le processus de déstabilisation de ces émulsions. La rupture des émulsions de bitume est initiée lors de la mise en contact avec les granulats. Elle résulte d'interactions physico-chimiques avec la surface des granulats et de la perte en eau due à l'évaporation et au drainage. Certains des mécanismes supposés jouer un rôle dans la

déstabilisation des émulsions, comme l'adsorption d'émulsifiants cationiques à la surface de substrats minéraux [1]–[5], le phénomène de remontée de pH avec les minéralogies alcalines et la libération d'espèces ioniques en solution par les granulats [6]–[8], ont été étudiés. Cependant le processus de rupture dans son ensemble n'est pas totalement compris, il est difficile d'identifier quels paramètres jouent un rôle prépondérant dans la déstabilisation et comment les cinétiques des différents phénomènes impliqués ont un impact sur la déstabilisation globale de l'émulsion.

D'autre part, la composition du bitume évolue en fonction de l'origine du brut duquel il est issu. Or, la disponibilité des bruts est variable et donc les émulsions de bitume peuvent être formulées avec des bitumes ayant des compositions différentes ce qui a un impact direct sur le comportement de rupture des émulsions et en conséquence sur les performances des matériaux. La composition du bitume est donc un autre paramètre important à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes intervenant dans la déstabilisation des émulsions.

Ainsi, l'objectif de cette thèse est d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes intervenant dans la rupture des émulsions de bitume afin d'en améliorer le contrôle, dans le but d'avoir une meilleure maîtrise du comportement au jeune âge du mélange et plus particulièrement lors de l'étape de fabrication de ces matériaux.

La démarche adoptée dans ces travaux se divise en deux parties. La première a été d'identifier les différents mécanismes entrant en jeu et les paramètres influençant la stabilité des émulsions. La deuxième s'est plus orientée sur l'influence de la composition du bitume et l'identification des composés jouant un rôle sur la stabilité des émulsions et comment ces éléments interviennent dans le processus de rupture des émulsions de bitume.

Le mémoire est divisé en 5 chapitres. Le chapitre 1 décrit dans une première partie les concepts généraux de physico-chimie des interfaces nécessaires dans la suite de la thèse. La suite du chapitre se focalise plus spécifiquement sur les matériaux en décrivant leur composition. Enfin, les différents phénomènes et paramètres pouvant intervenir dans la déstabilisation des émulsions de bitume sont développés.

Dans le chapitre 2 sont présentées les différentes techniques expérimentales utilisées lors de ces travaux : les différentes méthodes de fabrication des émulsions, les techniques de

caractérisation des matériaux et des émulsions ainsi que la rhéologie pour l'analyse des propriétés mécaniques des différents systèmes étudiés.

Le chapitre 3 présente les différents systèmes étudiés. Dans un premier temps les différents éléments (tensioactifs, phases huileuses, additifs) entrant dans la composition des émulsions sont décrits et caractérisés. Dans un second temps les formulations des différentes émulsions utilisées sont présentées et les émulsions sont caractérisées.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude de la déstabilisation des émulsions en se basant sur la comparaison de systèmes réels (émulsions de bitume) et modèles (émulsions d'huiles de silicone et d'hexadécane) afin de déterminer les différents mécanismes entrant en jeu et les paramètres influents.

Pour terminer, le chapitre 5 se focalise sur l'influence de la composition de l'huile sur la stabilité des émulsions de bitume. Deux approches différentes sont adoptées dans ce chapitre. La première est l'étude de la déstabilisation d'émulsions de bitume formulées avec des bitumes modifiés. La seconde consiste à analyser les transferts de molécules à l'interface bitume-phase aqueuse en utilisant la tensiométrie.

La conclusion dresse le bilan des principaux résultats obtenus et leur apport dans la compréhension du comportement de déstabilisation des émulsions de bitume. Pour terminer des perspectives à ce travail sont proposées.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1. Physico-chimie des interfaces

Les émulsions se caractérisent par leur très grande quantité d'interface formée entre deux milieux non miscibles. Ces systèmes sont thermodynamiquement instables. Les propriétés de l'interface vont jouer un rôle déterminant sur les propriétés physiques des émulsions ainsi que sur leur évolution cinétique. Cette partie est donc un rappel des principaux concepts de la physico-chimie des interfaces.

1.1 La tension superficielle

L'interface entre deux milieux non miscibles possède des propriétés différentes des deux matériaux purs, elle se caractérise par une énergie supérieure à la matière dans le volume. On associe à l'interface une énergie par unité de surface qui correspond à la perte d'énergie de cohésion entre molécules identiques à l'interface. Cette énergie de surface F_A peut aussi être exprimée grâce à une force γ par unité de longueur qui tend à minimiser l'aire interfaciale :

$$F_A = \frac{\partial F}{\partial A} A = \gamma A \quad (\text{Equation. 1})$$

γ caractérise la variation d'énergie libre associée à une variation d'aire interfaciale ∂A , elle est appelée tension superficielle, tension interfaciale ou énergie de surface en fonction du type d'interface, liquide-gaz, liquide-solide ou liquide-liquide et solide-gaz respectivement. Elle s'exprime en N/m ou J/m². Le Tableau 1 regroupe quelques valeurs de tensions superficielles de différents liquides.

Liquide	Ethanol	Glycérol	Eau	Bitume
γ (mN/m)	23	63	72	20-30

Tableau 1. Tension superficielle (interface liquide-air) de quelques liquides à température ambiante.

1.2 Pression de Laplace

Lorsque la surface d'un fluide est courbée la pression des deux côtés de l'interface est différente. Par exemple dans le cas d'une goutte ou d'une bulle la pression interne est supérieure à la pression externe (Figure 1).

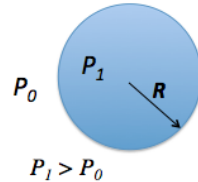


Figure 1. Surpression à l'intérieur d'une gouttelette de liquide dans l'air

Dans le cas d'une goutte sphérique de rayon R , la pression P_1 à l'intérieur est supérieure à la pression P_0 à l'extérieur de la goutte. Supposons qu'on augmente le rayon de la goutte de dR alors le travail des forces devient :

$$\delta W = -P_1 dV_1 - P_0 dV_0 + \gamma dA \quad (\text{Equation. 2})$$

Avec $dV_1 = -dV_0 = 4\pi R^2 dR$ et $dA = 8\pi R dR$ correspondant à l'augmentation de volume et d'interface respectivement. A l'équilibre mécanique $\delta W = 0$:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{Equation. 3})$$

L'équation 3 correspond à l'équation de Laplace pour une surface sphérique. Dans le cas d'une interface non sphérique avec deux rayons de courbures différents, R' et R'' , l'équation de Laplace s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) \quad (\text{Equation. 4})$$

2. Généralités sur les émulsions

Les émulsions sont des systèmes fluides colloïdaux où les gouttelettes d'un liquide sont dispersées dans un autre liquide non miscible. On définit deux types d'émulsions, les émulsions directes huile-dans-eau (H/E) qui correspondent à la dispersion d'huile dans l'eau et les émulsions inverses eau-dans-huile (E/H) qui correspondent à la dispersion d'eau dans l'huile. Les émulsions sont généralement obtenues par agitation de mélanges composés d'eau, d'huile et de tensioactif. Une émulsion est thermodynamiquement instable, ce sont les tensioactifs qui permettent de stabiliser le système dans le temps en abaissant la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue (les gouttelettes vont moins avoir tendance à se recombinaison pour minimiser l'aire interfaciale), par effet Marangoni (une déplétion locale de tensioactif induit un gradient de tension interfaciale et une diffusion du tensioactif pour contrer le gradient) et par les interactions stériques ou électrostatiques qu'ils génèrent.

2.1 Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules capables d'abaisser la tension interfaciale entre deux phases. Ils sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent une partie hydrophile miscible dans l'eau et une partie hydrophobe miscible dans l'huile, On parle ainsi de tête polaire et de chaîne aliphatique. Cette caractéristique leur confère une capacité à s'adsorber et s'accumuler aux différentes interfaces : air/liquide, liquide/liquide et liquide/solide. Les tensioactifs ont donc une affinité toute particulière pour l'interface eau/huile, ils ont tendance à s'y adsorber et à y former des monocouches.

Il existe quatre catégories de tensioactifs en fonction de la nature de la tête polaire. On différencie les tensioactifs cationiques, la tête polaire est chargée positivement en phase aqueuse, les tensioactifs anioniques, la tête polaire est chargée négativement en phase aqueuse, les tensioactifs amphotères qui possèdent à la fois une fonction acide et une fonction basique et dont la charge varie suivant le pH. Enfin, les tensioactifs non ioniques qui ne se dissocient pas en phase aqueuse et dont la partie hydrophobe est une chaîne aliphatique et la partie hydrophile est une chaîne polyéthoxylée (-CH₂-CH₂-O-).

2.1.1 Association de tensioactifs : les micelles

Quand les tensioactifs sont ajoutés à de l'eau (ou un mélange huile/eau) ils s'auto-assemblent à l'interface air/eau (ou huile/eau) pour que leur partie hydrophile reste en phase aqueuse et que leur partie hydrophobe soit orientée vers l'air (ou l'huile). Avec l'augmentation de la concentration la monocouche de tensioactifs devient de plus en plus dense et la tension interfaciale diminue suivant l'équation d'adsorption de Gibbs [9] :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{Equation. 5})$$

Avec γ la tension interfaciale, Γ_i la concentration à l'interface de l'espèce i et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i , s'exprimant comme suivant :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (\text{Equation. 6})$$

Dans l'équation du potentiel chimique, μ_i^0 correspond au potentiel chimique standard et a_i à l'activité de l'espèce en solution. D'autre part, en solution diluée, l'activité est égale à la concentration volumique. En combinant l'équation 5 et l'équation 6 on obtient :

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d\ln(a_i) \quad (\text{Equation. 7})$$

Lorsque que la concentration en solution du tensioactif dépasse une certaine valeur seuil les tensioactifs s'associent sous forme de micelles (Figure 2). Cette concentration est la Concentration Micellaire Critique notée CMC. Elle varie en fonction du tensioactif utilisé et des propriétés du milieu (température, concentration en sel...). Ce phénomène découle de l'effet hydrophobe, en effet pour minimiser les interactions défavorables entre les molécules d'eau et la partie hydrophobe des tensioactifs, les tensioactifs s'autoassemblent pour former les micelles. Dans les micelles dites directes, la partie polaire est orientée vers l'extérieur et les chaînes hydrophobes vers l'intérieur pour former un cœur hydrophobe. A partir de la CMC la densité de molécules de tensioactif adsorbées à l'interface ne varie plus et la tension interfaciale devient également constante même si la concentration en tensioactif augmente.

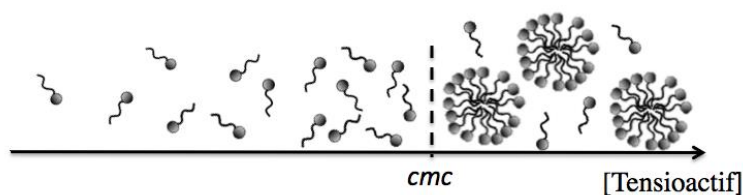


Figure 2. Association des tensioactifs sous forme de micelles directes à partir de la CMC.

2.1.2 Notion de HLB (Balance hydrophile/hydrophobe)

La HLB permet d'exprimer l'affinité relative d'un tensioactif pour l'eau et l'huile. C'est un moyen de prévoir le type d'émulsion, E/H ou H/E, en fonction de la composition moléculaire du tensioactif. La relation permettant de calculer la HLB est une relation empirique proposée par Griffin [10] :

$$HLB = 7 + \sum HLB_{\text{associées aux groupes hydrophiles}} - \sum HLB_{\text{associées aux groupes hydrophobes}} \quad (\text{Equation. 8})$$

Le Tableau 2 donne les valeurs de HLB de différents groupements :

HLB groupe hydrophile		HLB groupe hydrophobe	
CO ₂ Na	19,1	-CH ₃	0,47
-SO ₃ Na	11,0	-CH ₂ -	0,47
-N(CH ₃) ₃ Cl	9,4	-CH-	0,47
-O-	1,3		
-OH	1,9		

Tableau 2. Valeurs de HLB de quelques groupes hydrophiles et hydrophobes.

Les valeurs de HLB attribuées aux tensioactifs permettent de les classer dans différentes catégories présentées dans le Tableau 3.

HLB	Propriété
1,5 – 3	Antimoussants
3 – 6	Émulsions inverses
7 – 9	Moussants, Agents de mouillage
8 – 18	Émulsions directes
13 – 15	Détergents
15 – 18	Solubilisants de produits organiques

Tableau 3. Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB [11].

La HLB est additive c'est-à-dire, que la HLB moyenne d'un système composé de plusieurs tensioactifs est la HLB moyenne du mélange. Ainsi pour un système composé de deux tensioactifs :

$$HLB = x_1HLB_1 + x_2HLB_2 \quad (\text{Equation. 9})$$

Avec x_1 et x_2 les fractions massiques des deux tensioactifs.

Avec les émulsions, chaque phase hydrophobe correspond à une HLB requise (HLB_r), c'est la valeur à laquelle l'émulsion se forme le plus facilement.

2.2 Stabilité des émulsions

Les émulsions ne sont pas des systèmes stables thermodynamiquement. L'équilibre thermodynamique d'un système composé de deux phases non miscibles est la séparation macroscopique de ces deux phases. Les émulsions sont en fait dans un état métastable et vont évoluer vers la séparation macroscopique. Différentes interactions, répulsives ou attractives vont intervenir à l'échelle colloïdale et influencent l'organisation et la stabilité de l'émulsion. Deux types de déstabilisations peuvent être distinguées, celles réversibles et celles irréversibles. Les déstabilisations réversibles, floculation et crémage, correspondent à une répartition non homogène des gouttes dans la phase dispersée. Une agitation permet généralement de redisperser les gouttelettes. Les déstabilisations irréversibles, coalescence et mûrissement d'Ostwald, quant à elles, induisent la destruction de l'émulsion par diminution de la quantité d'interface.

2.2.1 Interactions attractives

2.2.1.1 Forces de van der Waals

Les interactions de van der Waals regroupent différentes forces attractives provenant des fluctuations de distribution de charge au niveau moléculaire. On définit donc les forces de Keesom qui s'exercent entre dipôles permanents (molécules polaires) et qui dépendent de leur orientation, les interactions de Debye entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule polarisable (apolaire) dont le dipôle est induit. Et enfin les interactions de London, qui s'exercent entre dipôles induits. Ces dernières interactions sont toujours présentes quelle que soit la nature chimique de la molécule.

Le potentiel d'interaction entre deux sphères correspond à la somme des potentiels d'interaction des forces de van der Waals. Le calcul de ce potentiel a été effectué par Hamaker :

$$U_{vdW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right) \quad (\text{Equation. 10})$$

Avec R le rayon des sphères, r la distance centre à centre entre les deux sphères et A la constante de Hamaker qui dépend de la nature chimique des particules et de la phase continue. La constante de Hamaker est généralement comprise entre 10^{-21} J et 10^{-19} J et s'exprime en fonction des constantes diélectriques et des indices de réfractions de la phase dispersée et de la phase continue.

L'équation de Hamaker peut être simplifiée pour des faibles distances entre sphères ($r \approx 2R$) :

$$U_{vdW} = -\frac{A}{12} \left(\frac{R}{r - 2R} \right) \quad (\text{Equation. 11})$$

Les forces de van der Waals ont une portée de quelques dizaines de nanomètres.

2.2.1.2 Interaction de déplétion

Le phénomène de déplétion intervient, dans le cas des émulsions, lorsqu'en plus des gouttelettes de rayon R , apparaît en très grand nombre une deuxième population de taille beaucoup plus petite de rayon a comme les micelles de tensioactifs. L'attraction de déplétion se produit quand deux gouttelettes se rapprochent d'une distance inférieure à $2a$, les micelles se retrouvent alors exclues de la zone entre les deux gouttelettes (volume exclu). Il se produit une différence de pression osmotique exercée par les micelles sur les gouttelettes entre la zone du volume exclu et l'extérieur ce qui conduit à l'agrégation des gouttelettes (Figure 3).

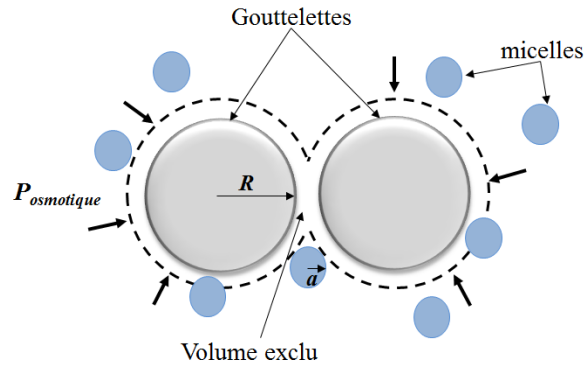


Figure 3. Représentation schématique du phénomène de déplétion.

Le potentiel d'interaction de déplétion dépend du rapport des tailles entre les particules et les micelles et de la fraction volumique ϕ_m en micelles :

$$U_{depl} = \frac{3}{2} k_b T \phi_m \frac{R}{a} \quad (\text{Equation. 12})$$

avec k_b la constante de Boltzmann.

2.2.2 Interactions répulsives électrostatiques

Les interactions répulsives électrostatiques interviennent lorsque les émulsions sont stabilisées par des tensioactifs ioniques. Ces interactions favorisent la stabilité cinétique du système en s'opposant aux interactions attractives. En milieu aqueux les paires d'ions se dissocient et les tensioactifs avec leurs contre ions forment une double couche électrique. Il en résulte une répulsion dont la portée est donnée par la longueur de Debye, κ^{-1} , qui dépend de la force ionique du milieu :

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation. 13})$$

Avec e la charge de l'électron, $\epsilon_r \epsilon_0$ la constante diélectrique du liquide et I la force ionique :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (\text{Equation. 14})$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des espèces ioniques i en solution, C_i est la concentration en solution à une distance « infinie » de la surface et z_i est la valence de l'espèce i .

Le potentiel d'interaction électrostatique de répulsion entre deux gouttelettes de rayon R éloignées de r s'exprime avec la relation de Poisson-Boltzman :

$$U_{elec} = \left(\frac{64\pi R C_0 k_b T}{\kappa^2} \xi_0^2 \exp(-\kappa(r - 2R)) \right) \quad (\text{Equation. 15})$$

Avec C_0 la concentration en électrolyte, $\xi_0 = \tanh \frac{ze\psi_0}{4k_b T}$ et ψ_0 le potentiel de surface des gouttelettes.

2.2.3 Théorie DLVO

La théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [12], [13] permet de décrire la stabilité de dispersions colloïdales chargées vis-à-vis de l'agrégation. La théorie DLVO considère le potentiel d'interaction total entre deux particules sphériques qui correspond à la somme du potentiel des interactions attractives de van der Waals et des interactions répulsives électrostatiques :

$$U_{tot} = U_{vdW} + U_{elec} \quad (\text{Equation. 16})$$

La théorie DLVO considère que la stabilité d'une suspension vis-à-vis de l'agrégation dépend de l'équilibre entre les interactions attractives de van der Waals et les interactions répulsives électrostatiques. Cependant, cette théorie ne prend pas en compte toutes les interactions qui peuvent intervenir dans un système colloïdal comme l'interaction attractive de déplétion.

Les profils de potentiel d'interaction électrostatique, de van der Waals et DLVO sont représentés sur la Figure 4. A courtes et longues distances, les interactions attractives de van der Waals dominent alors que les interactions répulsives électrostatiques l'emportent à des distances intermédiaires ce qui engendre une barrière d'énergie pouvant empêcher le rapprochement des particules à une distance où les interactions de van der Waals dominent.

Aux très faibles portées, il existe des forces répulsives correspondant à des interactions stériques des nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces. La combinaison de ces interactions répulsives à courte distance et des interactions DLVO donne un profil avec un minimum primaire de potentiel (voir Figure 4).

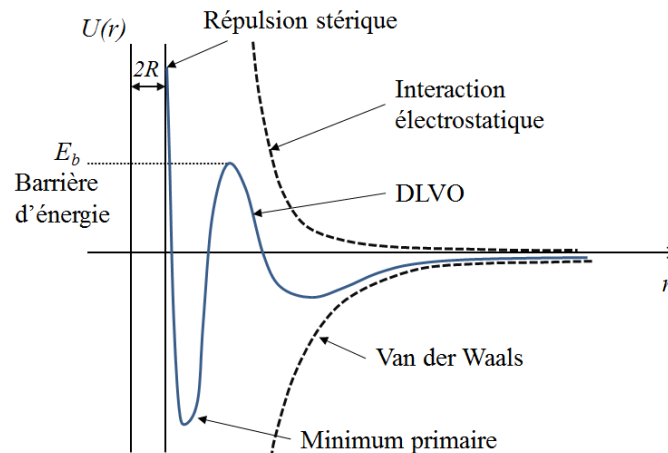


Figure 4. Profil de potentiel de la théorie DLVO.

Selon la profondeur du puits ou la hauteur de la barrière électrostatique, les gouttes dans les émulsions seront agrégées (floculées) ou dispersées (cf Parapaphe 2.2.3.2).

2.2.3.1 Crémage et sédimentation

Le crémage et la sédimentation sont dus à la gravité et à la différence de densité entre les deux phases hydrophile et hydrophobe en présence. Le crémage correspond à l'accumulation des gouttelettes d'huile en haut de l'échantillon lorsque leur densité est plus faible que celle de la phase continue. La sédimentation correspond à l'accumulation de gouttelettes dans le fond de l'échantillon, lorsque la densité de l'huile est supérieure à celle de la phase aqueuse. La vitesse v de migration de gouttes individuelles est donnée par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2(\rho_0 - \rho)g}{9\eta_0} \quad (\text{Equation. 17})$$

Où r est le rayon de la gouttelette, ρ_0 et ρ représentent respectivement la masse volumique de la phase continue et de la phase dispersée, g l'accélération gravitationnelle, et η_0 la viscosité de la phase continue.

Les phénomènes de crémage et sédimentation peuvent être limités en diminuant la taille des gouttes, en augmentant la viscosité de la phase continue ou en réduisant la différence de masse volumique entre les deux phases. Pour des émulsions avec des gouttelettes de très petites tailles ($r < 1\mu\text{m}$) le crémage et la sédimentation ne sont pas observés car le mouvement brownien l'emporte sur la gravité.

2.2.3.2 Flocculation

La flocculation est le procédé par lequel les gouttelettes d'émulsions s'agrègent et forment des agrégats appelés floccs. Ce phénomène intervient quand les interactions entre gouttelettes deviennent significativement attractives. Deux éléments sont à considérer :

- Le minimum primaire de potentiel (cf. Figure 4) doit être suffisamment bas, inférieur à $-k_bT$ pour que l'agitation thermique seule ne permette pas la redispersion du système.
- L'amplitude de la barrière d'énergie E_b (cf. Figure 4) doit être suffisamment faible et inférieure à k_bT .

L'état d'agrégation d'une émulsion dépend aussi de la concentration en espèces ionique en solution, en effet plus la force ionique est importante plus la longueur de Debye diminue et plus les gouttelettes vont s'agréger facilement. L'influence de la force ionique sur le potentiel d'interaction DLVO est représentée sur la Figure 5. Lorsque la force ionique dépasse une valeur critique, les interactions électrostatiques ne compensent plus les interactions attractives de van der Waals et la barrière d'énergie disparaît ce qui provoque l'agrégation des particules.

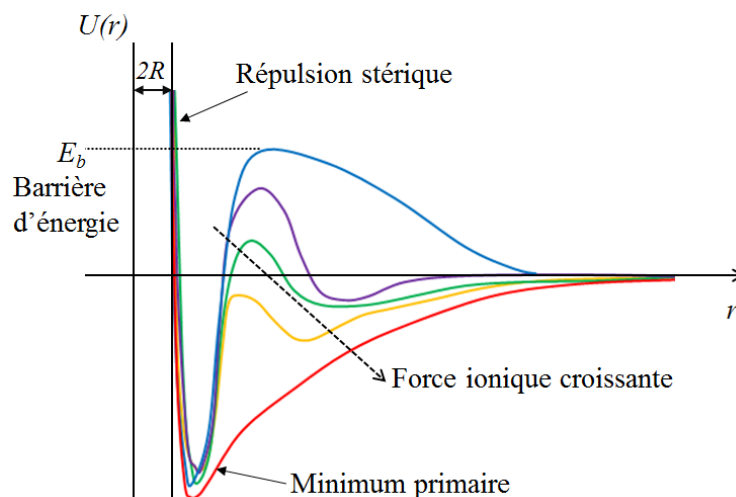


Figure 5. Evolution du potentiel d'interaction DLVO avec la force ionique.

La flocculation favorise en général le crémage car les floccs migrent plus rapidement (à cause de leur taille qui est plus importante) que les gouttelettes individuellement.

2.2.3.3 Coalescence

La coalescence est un mécanisme de rupture des émulsions qui correspond à la fusion de deux gouttelettes adjacentes en une gouttelette de taille plus importante. Ce phénomène peut conduire à la séparation totale de phase du système lorsque toutes les gouttelettes ont fusionnées entre elles.

Le mécanisme de coalescence se décompose en trois étapes :

1. Les deux gouttelettes se rapprochent jusqu'à une distance h_d à partir de laquelle, les interfaces interagissent entre elles et commencent à se déformer sous l'action des interactions hydrodynamiques, jusqu'à l'obtention d'un film plat de liquide entre les deux interfaces [14]. Dans le cas d'émulsions dont la fraction volumique en phase dispersée est supérieure à 64%, les gouttelettes sont toutes en contact et séparées par des films localement plats.
2. Un canal se forme entre les deux gouttes.
3. Le canal atteint une taille critique d . Il devient instable et son épaisseur croît sous l'action de la tension interfaciale, jusqu'à obtention d'une forme sphérique de la goutte ainsi formée [15]. C'est l'étape de relaxation de forme.

La rupture du film interfacial entre les deux gouttelettes est le facteur déterminant du phénomène de coalescence. Pour qu'il y ait équilibre mécanique du film mince, la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du film doit être égale à la pression capillaire au niveau des bords de plateau P_l du film (voir Figure 6). Le concept de « pression de disjonction » a été introduit par Derjaguin [16]. La pression de disjonction $\Pi_d(h)$ correspond à la pression nécessaire pour contrebalancer la valeur de la pression P_0 à l'extérieur du film :

$$P_0 = P_l + \Pi_d(h) \quad (\text{Equation. 18})$$

La pression de disjonction se décompose en trois composantes dues aux répulsions électrostatiques Π_e , aux répulsions stériques Π_s et aux interactions attractives de van der Waals Π_{vdW} :

$$\Pi_d(h) = \Pi_e + \Pi_s + \Pi_{vdW} \quad (\text{Equation. 19})$$

Pour que le film soit à l'équilibre mécanique, il faut que $\Pi_e + \Pi_s > \Pi_{vdW}$, sinon il peut il y avoir rupture du film.

La Figure 6 décrit le processus de nucléation du canal formé entre deux gouttes. L'évolution de l'énergie $E(d)$ nécessaire pour former un canal de taille d passe par un maximum E_a . Ce maximum s'explique par deux phénomènes s'opposant lors de la formation du canal : la réduction de la surface plane du film et la création de surface supplémentaire formée par les bords du trou. Pour qu'il y ait fusion complète, le canal doit donc atteindre une taille critique d correspondant au maximum d'énergie E_a , appelée énergie d'activation de coalescence.

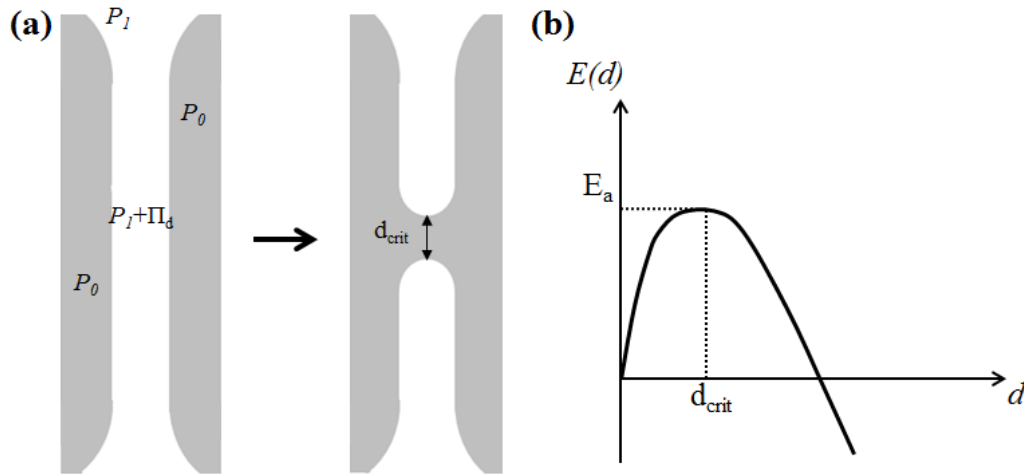


Figure 6. Schéma de la formation d'un canal au niveau d'un film liquide (a) et évolution de l'énergie nécessaire à la formation du canal en fonction de son épaisseur d (b), adapté de [17].

Selon Kabalnov et Wennerström [18] à proximité de la courbure nulle, l'énergie d'activation de coalescence dépend de l'énergie de courbure de la monocouche de tensioactif. Si le tensioactif possède une grande tête polaire et une petite queue aliphatique, sa courbure spontanée C_0 est positive, ce qui signifie que la monocouche de tensioactif aura plus tendance à se courber vers l'eau (Figure 7 droite). Lorsque qu'un canal se forme, la monocouche de tensioactif au niveau des bords du canal est courbée dans le sens inverse de sa courbure spontanée. Pour qu'il y ait rupture du film le système doit donc passer une barrière d'énergie élevée, après laquelle la nucléation du canal se fait spontanément. Dans le cas opposé, où le tensioactif a une courbure spontanée négative (Figure 7 gauche), la barrière énergétique est réduite, puisque le sens de la courbure au niveau des bords du canal correspond au sens de la courbure spontanée du tensioactif. Ainsi, les tensioactifs avec une courbure spontanée positive favorisent la stabilité d'émulsions huile-dans-eau et ceux avec une courbure spontanée négative la stabilité d'émulsions eau-dans-huile. D'une manière générale les tensioactifs favorisant les émulsions directes sont plus solubles dans l'eau que dans l'huile et inversement,

c'est la règle empirique de Bancroft [19]: « la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble tend à être la phase continue de l'émulsion ».

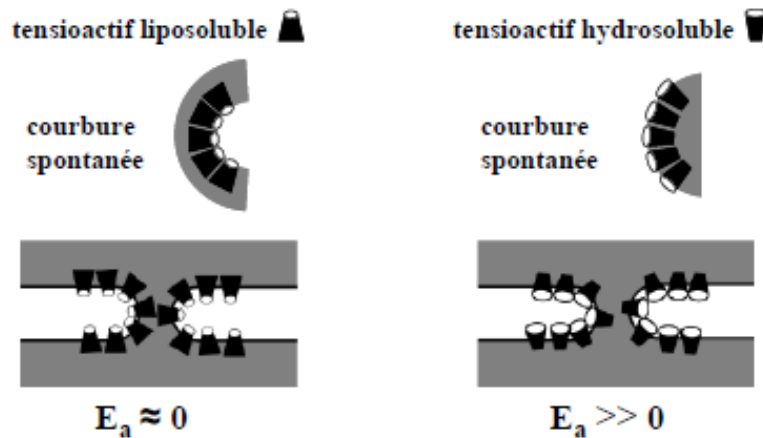


Figure 7. Influence de la courbure spontanée sur l'énergie d'activation de coalescence dans le cas d'une émulsion huile-dans-eau à proximité du domaine de courbure nulle, adapté de [20].

2.2.3.4 .Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est le phénomène d'augmentation de la taille des gouttes lorsque la phase dispersée est légèrement soluble dans la phase aqueuse. La matière va avoir tendance à diffuser des plus petites gouttelettes vers les plus grosses par la phase continue. Ce phénomène est dirigé par la différence de pression de Laplace (cf. Equation 3) entre les gouttelettes de différents rayons. La pression étant plus importante dans les petites gouttelettes la matière diffuse spontanément vers les plus grosses. Le mûrissement d'Ostwald se traduit donc par la diminution du diamètre des plus petites gouttelettes jusqu'à leur disparition, et par l'augmentation du diamètre des plus grosses. Dans le cas des émulsions de bitume ce phénomène n'a jamais été observé puisque le bitume n'est pas soluble dans la phase aqueuse.

2.2.4 Stabilité des émulsions à base d'huile cristallisable

La présence de cristaux dans la phase huileuse peut avoir un impact sur la stabilité des émulsions. Lorsque les cristaux se retrouvent à l'interface, ils peuvent créer des irrégularités à la surface des gouttelettes. Lors d'une collision entre deux gouttelettes, ces cristaux protubérants peuvent percer le film interfacial entraînant la coalescence des deux gouttes. Lorsque le taux de cristaux est suffisamment important, la relaxation de forme n'est pas totale et le système se fige, ce phénomène est appelé coalescence partielle. Ce phénomène a été le sujet de nombreuses études [21]–[25].

Certains bitumes, généralement les bitumes issus du raffinage de brut d'origine paraffinique, possède une partie « cristallisée » appelée fractions cristallisables représentant environ 3% en masse. L'influence de la présence de cristaux sur la stabilité des émulsions de bitume semble donc un paramètre important à considérer.

2.2.4.1 Le phénomène de coalescence partielle

Le phénomène de coalescence partielle ne peut être observé que lorsque des particules solides sont présentes dans la phase dispersée. Ainsi dans une émulsion huile-dans-eau, il faut que des cristaux d'huile puissent se former.

La coalescence partielle peut être décrite par un mécanisme découpé en trois étapes (Figure 8) [21], [26]:

1. Les deux gouttes doivent d'abord se rapprocher.
2. Un cristal protubérant perce le film interfacial entre les deux gouttes. Il faut donc que les gouttes soient suffisamment proches.
3. L'huile liquide mouille le cristal, en effet le cristal va préférentiellement être mouillé par l'huile plutôt que par l'eau. S'il y a suffisamment d'huile liquide dans les gouttes, le lien entre les deux gouttes s'élargit. La relaxation de forme est ensuite stoppée par la résistance mécanique du réseau cristallin empêchant la fusion complète entre les deux gouttes. On obtient donc des amas de gouttelettes avec des formes irrégulières.

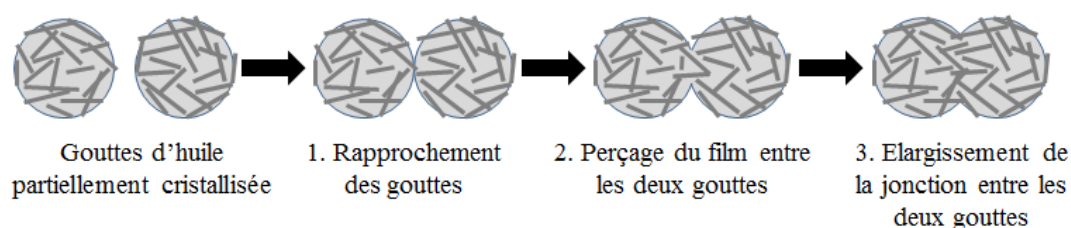


Figure 8. Schématisation du mécanisme de coalescence partielle adapté de [27].

Ce phénomène est irréversible et peut conduire au déphasage du système. En chauffant l'émulsion à une température supérieure à la température de fusion des cristaux, le réseau cristallin disparaît et les gouttelettes peuvent terminer de fusionner pour prendre une forme sphérique [24], [25]. On retrouve alors le phénomène de coalescence traditionnelle c'est-à-dire totale (cf. Paragraphe 2.2.3.3).

Pour que la coalescence partielle soit possible, plusieurs conditions doivent être rassemblées :

- La phase huileuse doit être partiellement cristallisée.

- Les cristaux forment un réseau dans les gouttes et au moins un cristal doit être protubérant.
- La distance entre les deux gouttes doit être plus faible que la taille de la partie protubérante du cristal.
- L'huile liquide restante doit être disponible et pas totalement immobilisée par le réseau cristallin.

Dans certaines conditions le phénomène de coalescence partielle peut entraîner la formation de gels. En effet ce phénomène permet de former des amas de gouttes interconnectées, lorsque l'amas se forme à travers tout l'échantillon, l'émulsion se transforme en gel. Les gels obtenus par coalescence partielle peuvent se former soit au repos (mode péricinétique) soit suite à l'application d'un écoulement (mode orthocinétique) [28].

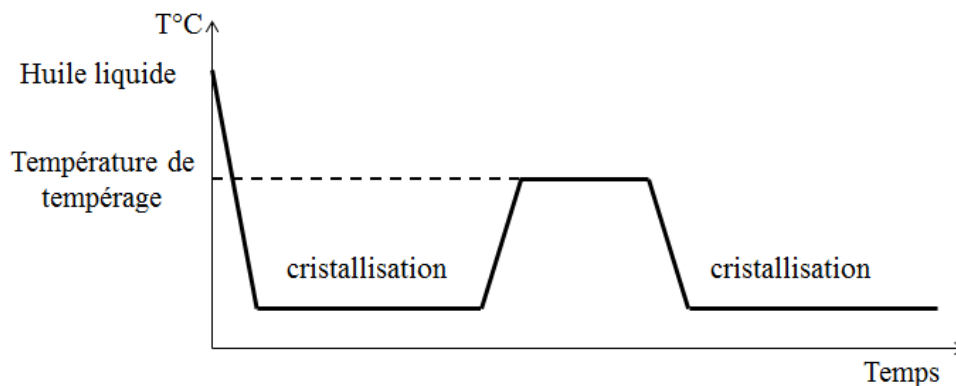


Figure 9. Cycle de tempéage.

Pour les gels obtenus au repos, la coalescence partielle est en général activée par l'application d'un traitement thermique appelé tempéage [29]. Lors de ce processus, l'émulsion initialement à une température à laquelle l'huile est totalement liquide est refroidie à une température à laquelle tout ou partie de l'huile est cristallisée. L'émulsion est ensuite réchauffée à la température de tempéage pendant un temps donné puis elle est à nouveau refroidie (Figure 9). Ce processus peut permettre d'activer le phénomène de coalescence partielle et d'entraîner la gélification des émulsions [30].

2.2.4.2 Phénomènes influençant la stabilité des émulsions à base d'huile cristallisable

La stabilité des émulsions partiellement cristallisées, et donc le phénomène de coalescence partielle, est influencé par de nombreux paramètres [31] : le taux de solide dans la phase dispersée, le positionnement des cristaux à l'interface et la nature des composés tensioactifs présents.

Pour Davies *et al.* [32], la coalescence partielle se produit préférentiellement pour des taux de solides compris entre 10 et 50%. Cependant la valeur optimale du taux de solide peut varier en fonction de la composition de la phase huileuse, la taille des gouttelettes d'huile ainsi que de la morphologie et la taille des cristaux.

Un autre paramètre à prendre en compte est la répartition des cristaux à l'interface huile/eau. Lorsqu'un cristal peut évoluer librement dans la phase huileuse il peut se retrouver également à l'interface, la tension de surface qui s'établit entre le cristal, l'huile et l'eau va conditionner sa localisation et son orientation à la surface. La Figure 10 représente les orientations possibles d'un cristal à l'interface huile-eau.

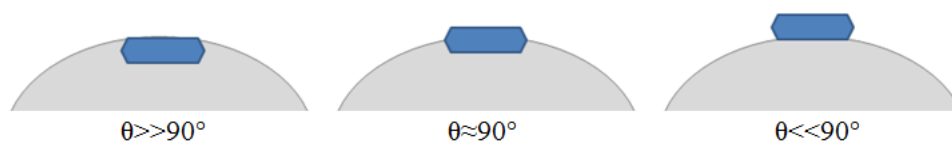


Figure 10. Orientation d'un cristal à l'interface huile-eau.

Dans le cas où les cristaux sont complètement mouillés par l'huile, ils vont rester dans le volume et n'auront pas d'influence sur la coalescence partielle. En général les cristaux d'huile vont préférentiellement se positionner à l'interface et l'angle de contact entre les cristaux et la phase aqueuse serait compris entre 120° et 160° [33]. Cependant, la présence de tensioactifs et leur nature peuvent fortement influencer le positionnement puisqu'ils ont un impact sur la tension interfaciale entre l'huile et l'eau et donc sur l'angle de contact [21], [24].

3. Spécificité des matériaux à l'émulsion

Les matériaux à l'émulsion de bitume sont constitués de granulats (90-95%), d'émulsions et éventuellement d'eau d'apport. Dans cette partie, les caractéristiques des différents constituants de ces matériaux sont décrites ainsi que les différents phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir aux interfaces bitume/eau et émulsion/granat.

3.1 Les bitumes

3.1.1 La composition chimique du bitume

Les bitumes routiers sont obtenus par distillation sous vide du pétrole. Ils correspondent à la fraction la plus lourde récupérée après distillation. Ce sont des mélanges complexes d'hydrocarbures, ce qui les rend difficiles à analyser. Cependant l'analyse élémentaire d'un bitume met en évidence plusieurs composés essentiels tels que, les atomes de carbone (80 à 87% massique), d'hydrogène (8 à 12%), mais aussi, du soufre (1 à 9%), de l'azote (0-1,5%) et de l'oxygène (0,5-1,5%), ainsi que des traces de métaux comme le vanadium et le nickel [34]. Les molécules du bitume sont généralement séparées en plusieurs familles chimiques selon leur solubilité dans des solvants polaires. La technique traditionnellement utilisée est la méthode des fractions de S.A.R.A. (Figure 11), Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes. Les asphaltènes sont des composés polaires et correspondent à la partie qui précipite dans le n-heptane, le reste appelé maltènes est constitué d'un mélange de résines et d'huiles qui sont solubles dans le n-heptane.

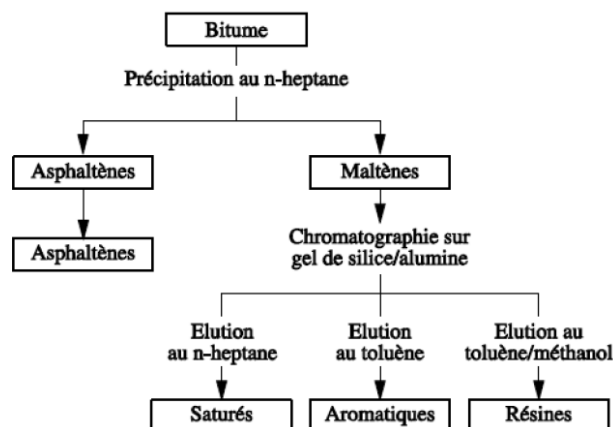


Figure 11. Séparation chimique des différents constituants du bitume.

3.1.1.1 La composition chimique des maltènes

Les maltènes sont subdivisés en trois familles :

- Les saturés qui correspondent à l'ensemble des alcanes linéaires et saturés, ils se rapprochent des cires ou paraffines.
- Les aromatiques sont les composés les plus présents (40 à 70% en fraction massique du bitume), ils sont apolaires et impliqués dans la transition vitreuse du bitume. Ils possèdent au moins un noyau aromatique et peuvent contenir des hétéroatomes.
- Les résines sont des composés solides ou semi-solides polaires et jouent un rôle de co-solvant car elles permettent de solubiliser les asphaltènes dans la phase malténique. Elles possèdent des cycles aromatiques et contiennent des composés polaires comme des acides carboxyliques.

3.1.1.2 La composition chimique des asphaltènes

Les asphaltènes sont des composés aromatiques complexes et très polaires composés de cycles aromatiques polycycliques avec des chaînes alcanes périphériques. Ils contiennent aussi des hétéroatomes : des atomes de soufre (5-8% en masse généralement), essentiellement présents dans des cycles thiophéniques, des atomes d'azote (1,5% en masse) dans les cycles pyrroliques et pyridiniques et des atomes d'oxygène (1% en masse environ) dans des groupes carboxyliques et phénols. La Figure 12 représente ces hétéroatomes.

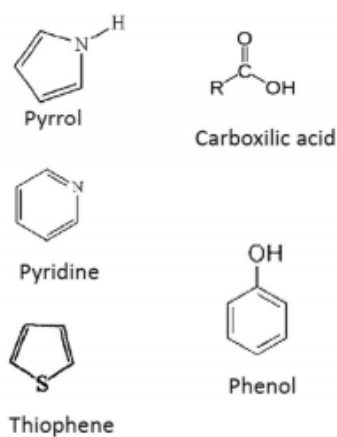


Figure 12. Hétéroatomes communément présents dans les molécules d'asphaltènes, adapté de [35].

Les asphaltènes se présentent sous la forme de solides amorphes noirs ou bruns à température ambiante et représentent en général 10 à 20% en masse du bitume. En raison de leur structure chimique complexe, les asphaltènes possèdent différentes formules chimiques. De plus la

composition et la structure des asphaltènes peuvent varier d'un bitume à l'autre de par l'origine du brut et des méthodes de distillation. La structure exacte des molécules d'asphaltènes reste donc difficile à déterminer. Cependant un nouveau modèle a récemment été proposé pour la description moléculaire et colloïdale des asphaltènes, le modèle de Yen-Mullins [36]. La Figure 13 donne une représentation de ce modèle [37].

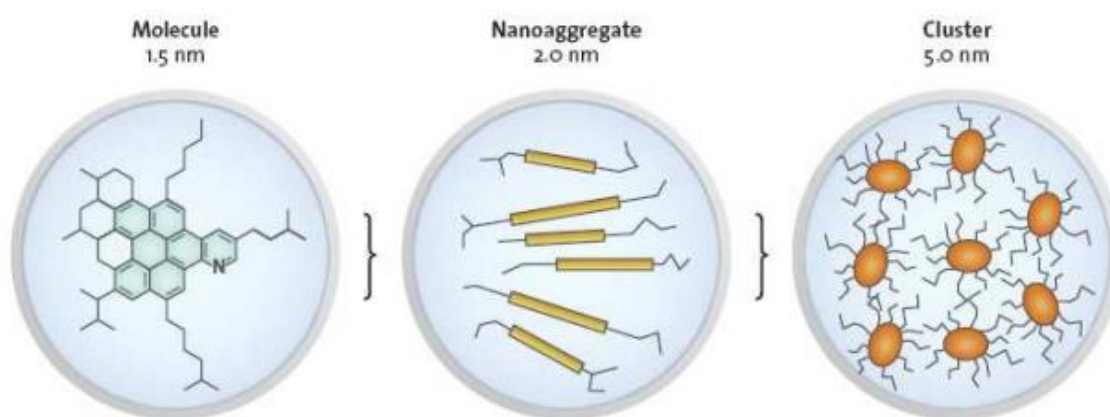


Figure 13. Représentation du modèle de Yen-Mullins [36].

Ce modèle présente les structures moléculaires et colloïdales dominantes des molécules d'asphaltènes et situe la masse moléculaire moyenne des asphaltènes aux alentours de 750 g/mole. A partir d'une certaine concentration appelée « Critical Nanoaggregation Concentration » (CNAC) autour de 100 mg/L, les molécules d'asphaltènes forment des nanoagrégats avec un nombre d'agrégation inférieure à 10 et, à des concentrations élevées, environ dix fois supérieures à la CNAC, les nanoagrégats forment des clusters avec également un nombre d'agrégation faible (<10).

3.1.1.3 La structure colloïdale du bitume

Le bitume possède une structure colloïdale où les asphaltènes sont dispersés dans la matrice malténique. Les asphaltènes s'associent sous forme de clusters dans le bitume et sont stabilisés grâce aux résines. Cependant, l'impact des résines dans la stabilisation des asphaltènes n'est pas encore bien compris. Leur rôle stabilisant a été mis en évidence dans de nombreux travaux [38]–[40], mais la façon dont ils interagissent avec les asphaltènes n'est pas encore bien établie. Le comportement « tensioactif » des résines proviendrait de leur capacité à contrebalancer la différence de polarité entre les asphaltènes et les maltènes en créant une couche de solvation autour des clusters et les empêchant ainsi de précipiter [35], [41].

Suivant les concentrations relatives en résines et asphaltènes on peut distinguer deux types de structures pour le bitume, type sol et type gel, représentés sur la Figure 14. En effet, dans le cas de bitumes où le rapport résines/asphaltènes est faible, c'est-à-dire qu'il y a peu de résines par rapport à la quantité d'asphaltènes, les clusters ont tendance à flocculer et à former un réseau interconnecté d'où une structure de type gel qui confère au bitume un comportement de fluide non-newtonien. Dans le cas où la quantité de résines est suffisante pour totalement disperser les clusters, les asphaltènes sont alors beaucoup plus mobiles dans le bitume et celui-ci se comporte comme un liquide newtonien. C'est le type sol.

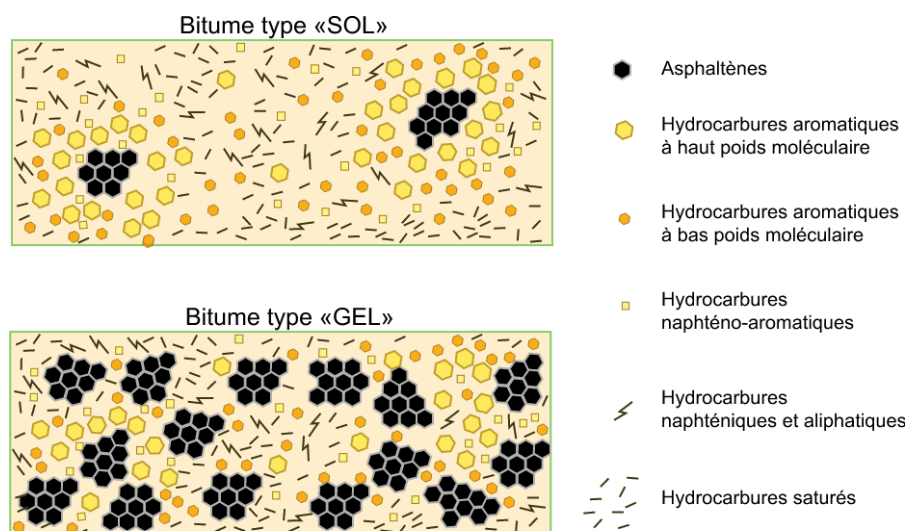


Figure 14.Représentation schématique des structures de type sol et de type gel, adapté de [42].

La majorité des bitumes se trouvent en réalité dans un état intermédiaire appelé « sol-gel », qui correspond à la coexistence d'asphaltènes dispersés « sol » et d'asphaltènes interconnectés de type « gel ».

3.1.2 Les tensioactifs naturellement présents dans le bitume

Certaines des molécules présentes dans le bitume possèdent des propriétés tensioactives, comme les asphaltènes et les acides naphténiques. Ces molécules peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés interfaciales du bitume et donc sur le comportement de l'émulsion. Les bitumes naphténiques par exemple, sont particulièrement riches en composés tensioactifs acides. Lors de la mise en contact du bitume avec l'eau, les molécules tensioactives vont avoir tendance à migrer à l'interface et donc à en modifier les propriétés.

3.1.2.1 Comportement interfaciale des asphaltènes

Les asphaltènes étant les composés les plus polaires du bitume, ils vont avoir tendance à s'adsorber à l'interface huile-eau. Cependant leur cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que pour des molécules tensioactives traditionnelles et leur adsorption est souvent irréversible.

Le procédé d'adsorption très lent, serait en partie dû à leur poids moléculaire élevé qui réduit le coefficient de diffusion. Cependant le poids moléculaire ne peut pas expliquer à lui seul les temps d'adsorption très élevés. En effet la cinétique d'adsorption est trop lente pour pouvoir être expliquée seulement par un phénomène de diffusion, les temps caractéristiques sont compris entre quelques minutes et une heure et varient en fonction de la composition de la phase huileuse et de sa concentration en asphaltènes [43].

Le film interfacial formé par les asphaltènes dans une émulsion eau-dans-xylène a été étudié dans la bibliographie [44], [45]. L'épaisseur du film interfacial a été mesurée et est similaire à la taille des clusters pour des concentrations suffisantes en asphaltènes dans le xylène (3g/L). Ainsi le film interfacial ne serait pas composé d'une monocouche de molécules d'asphaltènes mais par les clusters qui s'adsorbent directement à l'interface. Lors de l'adsorption des clusters, une réorganisation des asphaltènes peut être supposée [35] ce qui pourrait expliquer les cinétiques d'adsorption lentes. D'autre part, il a été mis en évidence qu'une « peau » rigide d'asphaltènes pouvait se former à l'interface eau-huile [46], [47]. Cependant cette peau rigide se forme après un certain temps de vieillissement. Alors que pour des temps courts l'adsorption des asphaltènes serait encore réversible, elle deviendrait progressivement irréversible avec le temps.

Des expériences ont aussi été conduites en diluant directement du bitume dans une phase huileuse (mélange de n-heptane et toluène à 50:50), il a été observé qu'en fonction de la fraction en bitume, les propriétés du film interfacial pouvaient changer [47], [48]. Deux régimes d'adsorption ont été mis en évidence, pour des concentrations faibles en bitume, le film interfacial est rigide alors qu'à partir d'une concentration seuil l'interface perd cette caractéristique, l'interface devient flexible, ceci est observé par des essais de déformation de gouttes : lorsque le film interfacial est rigide on observe un « froissement » de la surface de la goutte lorsque son volume est diminué (cf. Figure 15). Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer ce changement de comportement :

- Un changement de composition de l'interface, Wu [49] a mis en évidence une présence plus importante d'acides carboxyliques dans le film interfacial à des

concentrations en bitume au-dessus de la concentration seuil à partir de laquelle le film devient moins rigide. Moran et Czarnecki [50] ont observé le changement de comportement du film interfacial lorsque des naphtésates de sodium sont ajoutés dans la phase aqueuse, le film devient flexible.

- La formation d'une ou plusieurs couches d'espèces tensioactives qui se réarrangent à l'interface ce qui changerait les propriétés du film interfacial.

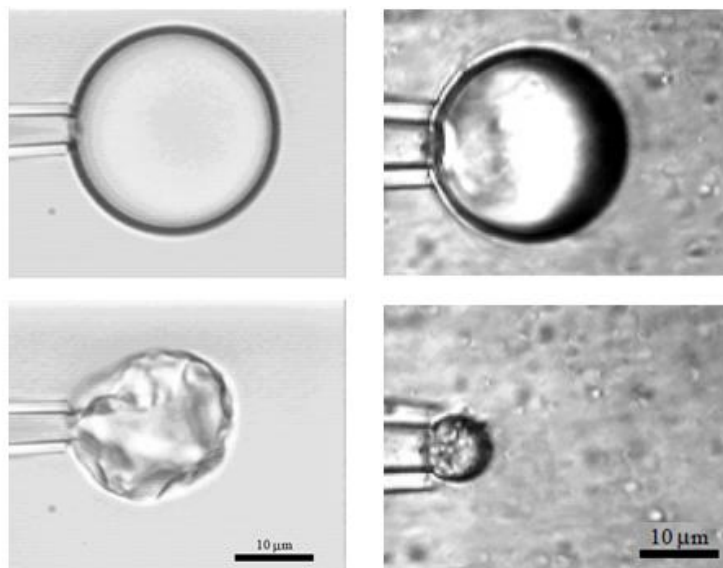


Figure 15. Déformation d'une goutte d'eau dans du bitume d'Athabasca dilué dans le mélange n-heptane/toluène (50:50) formée avec une micropipette. 0,1% de bitume dans le mélange n-heptane/toluène à gauche, et 10% de bitume dans le mélange n-heptane/toluène à droite. Adapté de [47].

Bien que certains comportements interfaciaux des molécules d'asphaltènes aient été mis en évidence. Il reste encore beaucoup d'interrogations sur l'organisation de ces molécules aux interfaces. En effet en fonction des conditions opératoires (pourcentage de bitume dans le solvant, type de solvant, composition du bitume...), les dynamiques d'adsorption ainsi que le comportement et la composition du film interfacial varient. De plus, il semble que ces molécules interagissent avec d'autres composés du bitume ce qui peut aussi modifier les propriétés de l'interface.

3.1.2.2 Propriétés interfaciales des acides naphténiques

Les acides naphténiques sont définis comme des acides carboxyliques composés d'au moins un cycle saturé de formule générique $C_nH_{2n+2}O_2$. La Figure 16 répertorie quelques structures

d'acides en fonction du nombre de cycles saturés [51]. En réalité, le terme « acide naphténiq ue » a été généralisé à l'ensemble des acides carboxyliques présents dans le bitume. Ainsi ils peuvent contenir des groupements aromatiques, des atomes de soufre et d'azote, et des groupement insaturés [52]. Certains bitumes dits « naphténiq ues » sont particulièrement riches en acide carboxylique. L'indice d'acide permet d'évaluer l'acidité des bitumes, il correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour la neutralisation des acides libres dans un gramme de bitume [53].

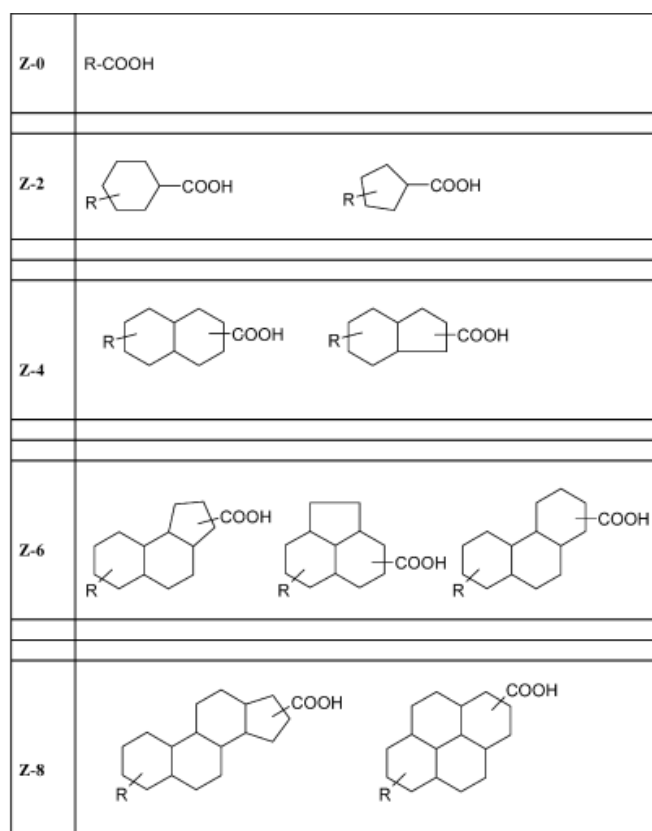


Figure 16. Différents type d'acides naphténiq ues en fonction du nombre de cycles, adapté de [51].

Les acides naphténiq ues sont des molécules ayant un caractère tensioactif, en effet ils possèdent une tête polaire composée par la fonction acide carboxylique (ou carboxylate en fonction de l'état d'ionisation) et une partie hydrophobe hydrocarbonée. Ces molécules vont donc avoir tendance à s'accumuler à l'interface eau/huile ou eau/air et à en abaisser la tension interfaciale [50], [52], [54], [55].

Le comportement interfacial d'un acide naphténiq ue va beaucoup dépendre de sa structure, de sa taille, et du pH [52]. En effet, en milieu acide il va se retrouver sous forme protonée

(-COOH) et plutôt lipophile alors qu'en milieu basique il est sous la forme naphtéate (-COO⁻) et plutôt hydrophile.

3.1.2.3 Influence du pH de la phase aqueuse sur les asphaltènes et les acides naphtéiques

Le pH est un paramètre important à prendre en compte pour mieux comprendre le comportement des asphaltènes et des acides naphtéiques aux interfaces. En fonction du pH les propriétés de ces molécules (essentiellement la charge et la taille de la partie hydrophile) vont changer et affectent également leur comportement à l'interface eau/huile.

Comportement des acides naphtéiques à l'interface eau/huile en fonction du pH

Le pKa des acides naphtéiques se situe généralement entre 4,8 et 5,1 [54]. A pH~pKa, les plus petites molécules vont avoir une solubilité plus importante dans l'eau que les plus grosses. A pH très basique, la plupart des acides naphtéiques, sous forme naphtéate, sont solubles dans l'eau. Lorsque les acides naphtéiques vont se retrouver dans un mélange eau/huile, les acides naphtéiques vont donc se répartir entre la phase huileuse et la phase aqueuse. Cette répartition entre les deux phases va dépendre du pH de l'eau.

D'une manière générale, la tension interfaciale dans un système eau/huile/acides naphtéiques diminue avec l'augmentation du pH [54], [55]. L'évolution de la tension interfaciale dépend de l'état d'ionisation des molécules puisque les naphtéates ont une activité de surface plus importante que les acides naphtéiques. Les équations 19 et 20 représentent l'équilibre entre les espèces dans les volumes et celles à l'interface, en fonction de l'état d'ionisation de l'acide :



Avec A_E^- les naphtéates dans l'eau A_{int}^- les naphtéates à l'interface, HA_H les acides naphtéiques dans l'huile, HA_{int} les acides naphtéiques à l'interface et HA_E les acides naphtéiques dans l'eau. Ainsi plus le pH augmente, plus la concentration en naphtéate sera importante à l'interface et plus la tension interfaciale entre l'eau et l'huile va diminuer.

Havre *et al.* [54] ont étudié l'évolution de la tension interfaciale ainsi que la répartition des différentes espèces dans un système eau/huile/acides naphtéiques en fonction du pH. La tension interfaciale reste relativement constante jusqu'à un pH de 8-9, puis diminue. Cette

chute ne se produit pas à $\text{pH} \sim \text{pK}_a$. En effet, la concentration totale en acide dissociée doit être prise en compte : à $\text{pH} > \text{pK}_a$ la forme dissociée est prédominante dans l'eau, cependant, sur l'ensemble du système eau/huile la quantité de naphtésates reste faible puisqu'il reste une quantité importante d'acide naphténiqne dans l'huile. Les concentrations en naphtésate et en acide naphténiqne vont être équivalentes lorsque $\text{pH} \sim \text{pK}_a + 5$ c'est-à-dire aux alentours de pH 9 [54].

Il est assez difficile d'évaluer le pouvoir stabilisant des acides naphténiqnes. Cependant il semblerait qu'ils favorisent plutôt la formation d'émulsions huile-dans-eau et que cet effet est amplifié lorsqu'ils sont sous la forme naphtésate [55].

Comportement des asphaltènes à l'interface eau/huile en fonction du pH

Le comportement des asphaltènes aux interfaces va aussi dépendre du pH de la phase aqueuse. A pH élevé, la "peau" ne se forme pas. De plus la tension interfaciale diminue avec l'augmentation du pH, ceci s'expliquerait par le transfert de la phase huileuse vers la phase aqueuse de certains constituants ionisables des asphaltènes.

Les asphaltènes peuvent contenir des espèces basiques et acides qui vont s'ioniser en fonction du pH. Des charges positives vont donc apparaître à pH acide et négatives à pH basique. L'apparition de ces charges va augmenter le comportement hydrophile des asphaltènes et faciliter leur accumulation à l'interface. La tension interfaciale diminue et l'interface devient plus « rigide » [56]. Poteau *et al.* [56] ont également observé que pour des pH faibles et élevés, les asphaltènes stabilisent mieux les émulsions eau-dans-huile que pour des pH intermédiaires.

3.1.2.4 Bilan

Nous avons vu dans cette partie que les propriétés de l'interface huile-eau dépendent de la composition du bitume. Les composés tensioactifs du bitume comme les asphaltènes et les acides naphténiqnes peuvent changer de propriétés en fonction de leur concentration, du pH et interagir ensemble.

Ces éléments sont donc à prendre en compte pour mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la déstabilisation des émulsions de bitume.

3.1.3 La microstructure de surface du bitume

La microstructure de surface du bitume est le sujet de nombreuses études [57]–[64]. La microscopie de force atomique (AFM) a permis de mettre en évidence des relations entre la

microstructure de surface du bitume et sa composition [65]. En fonction de l'origine du brut du bitume, son histoire thermique et la méthode de préparation des échantillons, différentes microstructures ont été observées à la surface de films de bitume (Figure 17) : la morphologie « abeilles » qui se caractérise par des ondulations à la surface du bitume et des structures de type « flocons », « fleur », et « dendrite ». Pour certains bitumes possédant une concentration faible en paraffines, la surface est plutôt homogène.

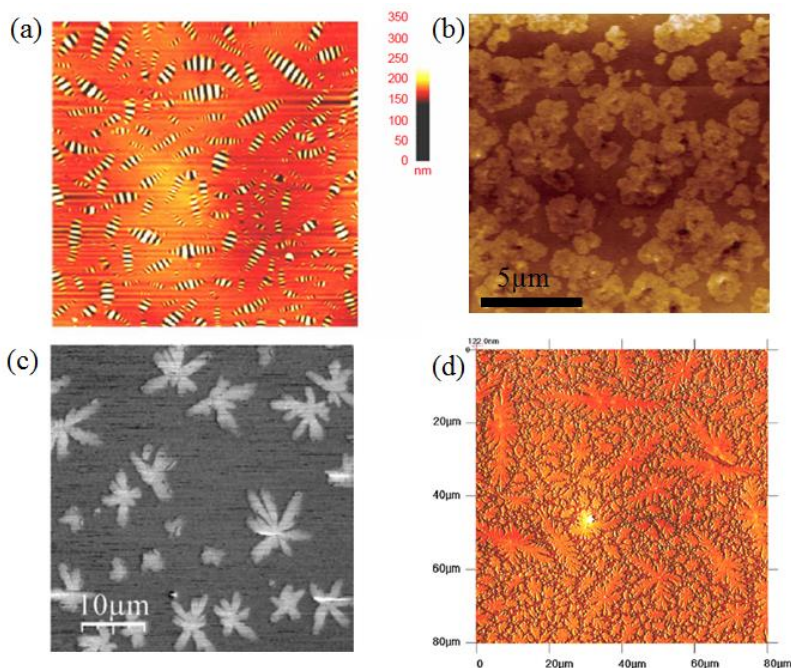


Figure 17. Images topographiques de la surface de bitumes montrant différents types de microstructures pouvant être observées par AFM : (a) abeilles, (b) flocons, (c) fleurs et (d) dendrites. Adapté de [57], [62], [64], [66].

La microstructure de type abeilles est la plus communément observée. Différentes hypothèses ont été formulées pour expliquer leur présence à la surface du bitume. Certains l'attribue aux asphaltènes [61], [58] et d'autres, plus récemment, aux fractions cristallisables.

Plusieurs études ont montré une corrélation entre la présence d'asphaltènes et l'apparition des abeilles. Pauli *et al* [61], ont observé un lien entre la teneur en asphaltènes et l'apparition des abeilles à partir d'une concentration d'environ 20% en masse dans le bitume. D'autre part, des essais d'AFM ont été menés sur la fraction malténique de bitumes possédant initialement une microstructure avec des abeilles [58]. Ces essais ont montré qu'elles disparaissent lorsque les asphaltènes étaient extraites du liant. Cependant, il a été noté qu'une partie des fractions cristallisables peut aussi co-précipiter avec les asphaltènes lors du processus de désalphaltage.

Il est donc difficile dans ce cas de différencier la contribution des asphaltènes et des fractions cristallisables à la formation des abeilles [57], [60]. Récemment, Mercé *et al.* [67] ont démontré que les asphaltènes n'étaient pas indispensables à la formation des abeilles mais qu'ils favorisaient leur apparition.

Le rôle des fractions cristallisables du bitume dans la formation des abeilles a d'abord été mis en évidence lorsqu'une corrélation a été établie entre les événements thermiques observés par analyse calorimétrie différentielle, tel que le pic enthalpique de fusion des fractions cristallisables et les changements de microstructure du bitume avec la température [60], [63]. Pour les bitumes possédant des fractions cristallisables, l'influence de la température sur la structure des abeilles a été observée [57], [60]. Les abeilles disparaissent avec l'augmentation de la température et pour des valeurs proches de 70°C, ce qui correspond au domaine de fusion des paraffines. Avec le refroidissement de l'échantillon, les abeilles réapparaissent. Un autre élément permettant de relier les abeilles à la présence de fractions cristallisables dans le bitume est lié à la variation des morphologies de surface en fonction de la concentration en fractions cristallisables [57]. L'effet des fractions cristallisables sur la microstructure de surface du bitume dépend de différents paramètres comme la composition chimique du bitume, la nature des fractions cristallisables et leurs interactions avec les asphaltènes. Des expériences ont été menées en dopant des bitumes avec des cires microcristallines ou des paraffines à différentes concentrations [57]. Dans tous les cas, l'ajout de cires ou de paraffines a mené à la formation d'abeilles, qui n'étaient pas observées sur les bitumes non dopés. De plus l'origine du brut ainsi que la nature chimique du dope et sa concentration ont aussi une influence sur la taille et l'organisation spatiale des abeilles à la surface des bitumes. Ces résultats suggèrent qu'il y aurait des interactions entre les fractions cristallisables et les autres fractions du bitume qui expliqueraient les différences de microstructures observées.

En combinant des expériences d'AFM, de calorimétrie différentielle avec mesure de capacités calorifiques et des observations en microscopie optique sur des bitumes de différentes formulations (mêmes composés mais proportions variées en asphaltènes, maltènes et fractions cristallisables), Mercé *et al.* [67] ont mis en évidence que la formation des abeilles résulte d'un couplage complexe entre les phénomènes de cristallisation, de séparation de phase et de flambage de l'interface. Pour avoir des abeilles, les fractions cristallisables (chaînes paraffiniques longues) jouent donc un rôle majeur et un gradient thermique est nécessaire. Ce dernier est généralement induit par les capacités calorifiques différentes des asphaltènes et des maltènes mais peut aussi être apporté au système par un refroidissement rapide. Au contraire

si le refroidissement est lent, le gradient thermique s'atténue et les abeilles ne sont pas formées. Les auteurs proposent donc que, tous les paramètres favorisant ce gradient thermique (présence d'asphaltènes, refroidissement rapide) promeuvent la formation des abeilles.

3.2 La phase aqueuse

3.2.1 Composition

La phase aqueuse utilisée pour fabriquer une émulsion est généralement composée d'un émulsifiant et d'un acidifiant. Les tensioactifs généralement utilisés dans l'industrie routière sont majoritairement cationiques, ce sont des amines, amidoamines ou ammoniums quaternaires. La phase aqueuse est acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré afin de protoner la tête polaire de l'émulsifiant (cas des amines et des amidoamines) et d'obtenir des émulsions cationiques stabilisées par les répulsions électrostatiques entre les gouttelettes. Dans le cas d'une diamine, l'équation de la réaction avec l'acide chlorhydrique s'écrit ainsi :



Dans le cas où un sel d'ammonium quaternaire est utilisé, l'acidification n'est pas nécessaire car le tensioactif se dissocie complètement dans l'eau et est donc chargé positivement quel que soit le pH.

3.2.2 Interaction entre le tensioactif synthétique de la phase aqueuse et les tensioactifs naturels du bitume à l'interface eau-huile

Le tensioactif synthétique contenu dans la phase aqueuse, permettant la stabilisation de l'émulsion de bitume, peut interagir avec les tensioactifs naturels du bitume à l'interface entre l'eau et l'huile. Les tensioactifs synthétiques peuvent empêcher la formation de la peau « rigide » d'asphaltènes [68] et donc influencer le mécanisme d'adsorption des asphaltènes à l'interface. Il y aurait en fait une co-adsorption des différentes espèces tensioactives à l'interface. Jeribi *et al.*[43] ont observé que la présence à la fois des asphaltènes et d'un tensioactif synthétique le Triton X-405 (tensioactif non ionique polyéthoxylé) confère une meilleure stabilité des gouttelettes d'huile vis-à-vis de la coalescence. D'autres tensioactifs ont aussi été testés dans la littérature : le sodium dodécyl sulfate (SDS) et le sulfonate de sodium dodécyl benzène (SDBS) [69], il a été mis en évidence que certains de ces tensioactifs

(le SDBS en l'occurrence) pouvaient empêcher ou limiter le passage de molécules du bitume dans la phase aqueuse à pH basique.

3.3 Les granulats

Dans les enrobés bitumineux utilisés en technique routière, les granulats constituent environ 95% de la masse du matériau. Ils correspondent à des fragments rocheux de différentes tailles (sables, gravillons ou pierres concassées) qui proviennent de roches massives extraites de carrières, ou bien de gisements alluvionnaires et marins. On peut les classer selon leur granularité et leur nature pétrographique ainsi que par les propriétés (non décrites ici) propres à la roche (résistance à la fragmentation, au polissage ou à l'attrition ...).

3.3.1 La granularité

La granularité définit la distribution dimensionnelle des grains d'un mélange de granulats. On détermine une classe granulaire par les tailles, notées d et D , du plus petit au plus grand granulats la constituant. La granularité est déterminée en utilisant différents tamis à maille carrée et permet de classer les granulats entre eux (cf. Tableau 4) [70].

Type de composants minéraux	Classes granulaires (d/D en mm)
Gravillons	2/4 ; 4/8 ; 6/8 ; 8/10 ; 10/14
Sables	0/2 < 0,063
Filler	≤0,063

Tableau 4. Classification des granulats selon leur classe granulaire [70].

3.3.2 La nature pétrographique

Les granulats utilisés pour des applications routières sont rarement mono minéral. Ils sont principalement composés d'un mélange d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO , Na_2O , K_2O ...) dont les fractions varient en fonction du type de roche utilisée. Les granulats présentent un caractère acide s'ils sont majoritairement constitués de silice et un caractère basique s'ils sont plutôt de type calcaire [71] (cf. Figure 18).

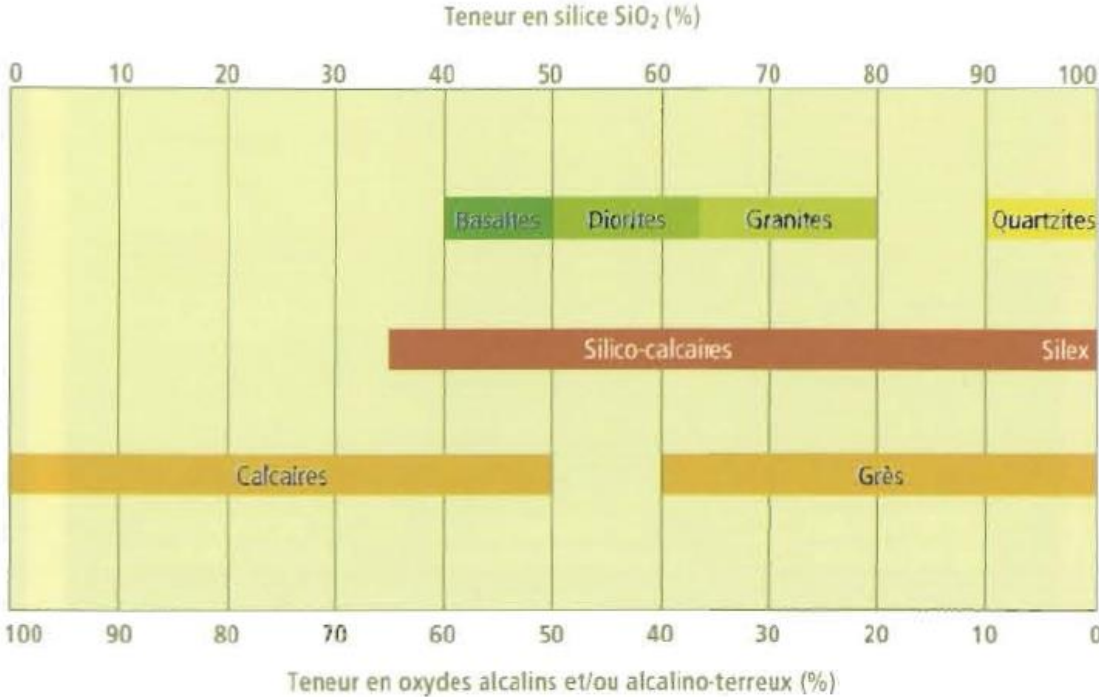


Figure 18. Teneur en SiO₂ de quelques roches adapté de [71].

4. Rupture des émulsions de bitume

La rupture des émulsions de bitume est initiée lors de la mise en contact de l'émulsion avec les granulats. Différents paramètres vont influencer les mécanismes et les cinétiques de cette rupture. En effet, la composition du bitume, la nature et la concentration du tensioactif utilisé pour stabiliser l'émulsion, la minéralogie des granulats ainsi que d'autres paramètres comme le pH et la force ionique vont avoir un impact sur la stabilité des émulsions.

Cette partie répertorie les différents mécanismes et facteurs pouvant intervenir dans la rupture des émulsions de bitume lors de la mise en contact avec les granulats.

4.1 Phénomène d'adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface granulat/eau

Les tensioactifs étant présents en solution dans la phase aqueuse ainsi qu'à l'interface bitume/eau dans les émulsions, il semble important de prendre en compte le phénomène d'adsorption de ces molécules à la surface des granulats. En effet ce phénomène peut être responsable de la déstabilisation de l'émulsion en appauvrissant la phase aqueuse en tensioactif.

4.1.1 Les mécanismes d'adsorption du tensioactif

La force motrice du phénomène d'adsorption est la somme de plusieurs contributions comme les interactions attractives électrostatiques, les liaisons hydrogènes ou covalentes, les interactions hydrophobes.... L'équation de Stern-Grahame donne l'expression de la densité d'adsorption [1] :

$$\Gamma = lC \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (\text{Equation. 23})$$

Avec l la longueur de la chaîne du tensioactif. C la concentration du tensioactif en solution et ΔG_{ads}^0 la variation d'énergie libre d'adsorption. ΔG_{ads}^0 est la somme de ces différentes contributions [1], [2] décrit selon l'Equation. 23 :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{chim}^0 + \Delta G_{hydrophobe}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{H_2O}^0 \dots \quad (\text{Equation. 24})$$

Avec :

- ΔG_{elec}^0 le terme correspondant aux interactions électrostatiques, ce terme intervient lorsque le tensioactif et la surface solide sont chargés.
- ΔG_{chim}^0 le terme correspondant aux interactions chimiques, cette interaction est spécifique à certains systèmes où les liaisons covalentes peuvent se former entre le tensioactif et le solide. D'autre part, lorsque la limite de solubilité du tensioactif est atteinte à proximité de l'interface, la précipitation du tensioactif sur le solide peut être observée.
- $\Delta G_{hydrophobe}^0$ représente les contributions des interactions hydrophobes. A partir d'une certaine concentration, les molécules de tensioactif adsorbées à l'interface solide/liquide ont tendance à former des agrégats en surface, ce qui se traduit par une forte augmentation du taux d'adsorption. Ces agrégats sont appelés hémimicelles et la concentration à laquelle ils apparaissent est la *hmc*, la concentration hémimicellaire critique. La formation de ces agrégats est due aux interactions latérales hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées des tensioactifs. Des interactions hydrophobes peuvent aussi avoir lieu entre les chaînes alkyles et les sites hydrophobes du solide. Ce facteur est particulièrement important dans le cas de surfaces partiellement ou totalement hydrophobes.
- ΔG_H^0 les liaisons hydrogènes. Des liaisons hydrogènes peuvent se former entre le tensioactif et le solide. Pour que ce type d'adsorption soit possible il faut que la liaison entre le tensioactif et la surface soit plus forte que celle entre l'eau interfaciale et le solide.
- $\Delta G_{H_2O}^0$ est l'énergie de désolvatation. Lorsqu'une tête polaire hydratée passe de la solution vers l'interface entre la solution et la surface minérale, une partie des molécules d'eau contribuant à la solvataion de la molécule sont expulsées. Cette énergie contrairement aux autres, n'est pas favorable au phénomène d'adsorption.

Pour chaque système tensioactif/surface minérale et en fonction de différents paramètres comme le pH, la force ionique, la concentration en tensioactif ou la température, certaines de ces forces vont intervenir dans le mécanisme d'adsorption.

4.1.2 Les modèles d'adsorption de tensioactifs cationiques sur une surface hydrophile

4.1.2.1 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité de molécules adsorbées en fonction de la concentration en adsorbat à une température donnée. Elles sont beaucoup utilisées pour étudier le phénomène d'adsorption des tensioactifs à l'interface solide/liquide. Plusieurs modèles ont été proposés pour l'adsorption de tensioactifs à partir de ces courbes. Dans le cas de l'adsorption de tensioactifs cationiques à l'interface solide/liquide, deux modèles sont principalement utilisés : le modèle à « deux étapes » et le modèle à « quatre régions » [5].

4.1.2.2 Modèle d'adsorption à deux étapes

Ce modèle est issu de la représentation linéaire de l'isotherme d'adsorption, qui généralement se caractérise par deux plateaux avec une augmentation importante du taux d'adsorption proche de la concentration micellaire critique (CMC). L'allure de la courbe est représentée sur la Figure 19. La première partie de l'isotherme I, correspondrait à l'adsorption du tensioactif par les interactions électrostatiques jusqu'à neutralisation de la surface (plateau). L'allure de la deuxième partie de l'isotherme II peut être interprétée de deux façons [3]. Dans le premier cas, on pourrait avoir la formation de fragments de double couche de tensioactifs, qui par croissance formeraient une bicouche plus ou moins complète. Dans un second cas, on pourrait avoir des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles des tensioactifs qui conduiraient à la formation « d'admicelles », définies comme de petites « micelles de surface » (Figure 19).

4.1.2.3 Modèle d'adsorption à quatre régions

Le modèle d'adsorption à quatre régions ou « reverse orientation model » découle de la représentation de l'isotherme en échelle log-log qui permet de subdiviser l'isotherme en quatre régions distinctes (cf. Figure 19, courbe du haut). Cette représentation de l'isotherme est appelée isotherme de « Somasundaran-Fuerstenau » [5]. Selon ce modèle l'interprétation des quatre régions est décrite ainsi :

- Région I : L'adsorption du tensioactif se fait par interactions électrostatiques entre les molécules en solution et la surface solide de charge opposée. Les têtes polaires sont

tournées vers la surface du solide et les chaînes hydrocarbonées vers la solution. Les interactions entre les tensioactifs sont négligeables.

- Région II : Les tensioactifs adsorbés à la surface commencent à former des structures agrégées appelées « hémimicelles » par interactions latérales hydrophobes entre les chaînes hydrocarbonées du tensioactif. Ces hémimicelles se forment à partir de la *hmc* (cf. Paragraphe 4.1.1). Ceci se traduit par une augmentation importante de l'adsorption.
- Région III : Le taux d'adsorption est plus lent qu'en région II, la surface solide est neutralisée. L'adsorption se fait par croissance des agrégats déjà formés plutôt que par la formation de nouvelles hémimicelles.
- Région IV : Cette région correspond au plateau qui apparaît après la CMC. Au-delà de la CMC, le taux d'adsorption reste constant. En effet, la concentration en monomères reste inchangée et les micelles ne sont pas sensées s'adsorber.

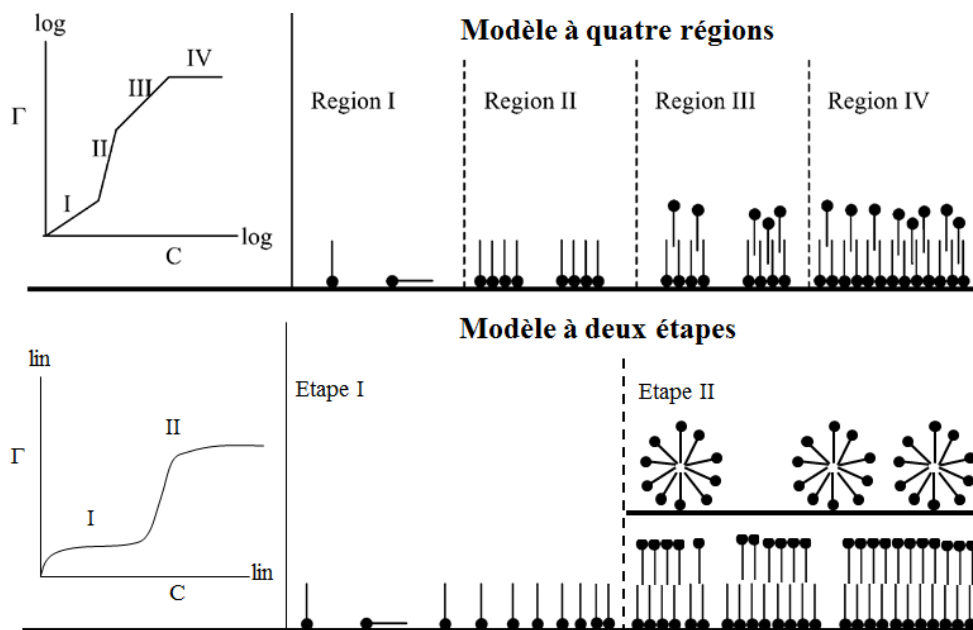


Figure 19. Modèles d'adsorption des tensioactifs cationiques à la surface d'un substrat minéral : modèle d'adsorption à quatre régions (en haut) et modèle d'adsorption à deux étapes (en bas). Adapté de [3], [5].

4.2 Influence du pH sur la stabilité des émulsions

Avec certains granulats calcaires dits « basiques » une réaction d'hydrolyse acide peut avoir lieu entre la phase aqueuse acidifiée de l'émulsion et la surface des granulats. Cette réaction

entraîne la libération d'espèces ioniques en solution (Ca_2^+ , Mg_2^+ , K^+ ...) et s'accompagne d'une remontée de pH [6], [72]. Les tensioactifs cationiques aminés sont progressivement déprotonés avec l'augmentation du pH et vont perdre leur caractère stabilisant entraînant la rupture de l'émulsion.

4.3 Coalescence des gouttes de bitume et phénomène de gélification/percolation

4.3.1 Présentation du phénomène

La déstabilisation irréversible d'une émulsion peut être due à la coalescence ou au mûrissement d'Ostwald. Cependant quand la phase dispersée a une miscibilité quasiment nulle dans la phase continue le mûrissement d'Ostwald n'est pas observé et la déstabilisation n'est possible que par coalescence. C'est le cas pour les émulsions formulées avec du bitume ou des huiles de silicone. Ce phénomène se décompose en deux étapes principales : la rupture du film liquide séparant les interfaces des deux gouttelettes, suivie par la relaxation de forme de l'amas de gouttes (cf. Paragraphe 2.2.3.3). Le temps caractéristique associé à la relaxation de forme t_r va dépendre du rapport entre la tension de surface et la viscosité des gouttelettes :

$$t_r = \frac{\eta R}{\gamma} \quad (\text{Equation. 25})$$

Avec η la viscosité des gouttelettes, R leur rayon caractéristique et γ la tension de surface. Il existe deux scénarios de déstabilisation en fonction de la valeur de t_r . Si t_r est petit devant le temps séparant deux événements de coalescence t_b (cas observé pour des gouttelettes de faible viscosité) on observe une augmentation graduelle de la taille des gouttelettes. Si la viscosité des gouttelettes est suffisamment élevée pour que t_r soit assez grand devant le temps t_b alors un gel peut se former en conséquence de l'établissement d'un réseau de gouttelettes interconnectées. Puis le gel se contracte afin de réduire sa quantité totale d'interface. Ce phénomène a été mis en évidence dans la littérature [73]–[75] dans le cas d'émulsions de bitume calibrées lorsque la rupture est initiée par l'ajout d'un agent déstabilisant : l'hydroxyde de sodium. En réalité le terme de « gélification » est inapproprié puisque les propriétés du réseau de gouttelettes interconnectées ne sont pas celles d'un gel du point de vue rhéologique

comme il le sera démontré dans le Chapitre 4. C'est pourquoi le terme de « percolation avec interconnexion des gouttelettes » sera utilisé par la suite pour faire référence à ce phénomène.

4.3.2 Le temps de percolation

Le temps de percolation t_p correspond au délai entre le moment de l'ajout de l'agent déstabilisant et le moment de l'obtention du réseau percolé et interconnecté. Plus la fraction volumique de bitume est élevée et plus la quantité de déstabilisant est importante, plus le processus de percolation avec interconnexion des gouttelettes sera rapide [74], [75].

4.3.3 La contraction du réseau percolé

Une fois le réseau de gouttelette percolé et interconnecté, celui-ci se contracte avec le phénomène de relaxation de forme des gouttelettes, afin de diminuer son aire interfaciale. Cette contraction s'accompagne d'une expulsion de l'eau du réseau tridimensionnel formé par la matrice bitumineuse. Le matériau se densifie progressivement. Ce phénomène est comparable au procédé de frittage observé lors de la fabrication de céramiques. Expérimentalement la contraction se manifeste par une diminution homothétique du volume total du gel qui adopte la forme du contenant comme le montre la Figure 20 [73], [74].

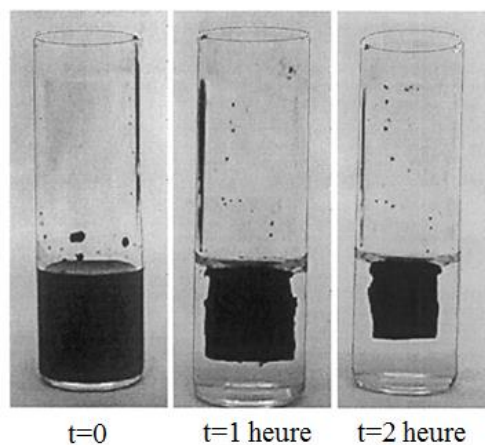


Figure 20. Evolution de l'émulsion et contraction homothétique après percolation du réseau de gouttelettes à différents temps après l'ajout de NaOH à une fraction volumique en bitume de 10%. Adapté de [73].

5. Conclusions de la partie bibliographique

De nombreux facteurs sont à prendre en compte lors de l'étude de la stabilité des émulsions. Des mécanismes généraux (coalescence, floculation, mûrissement d'Ostwald, sédimentation et crémage) ont été identifiés et permettent de décrire l'évolution de ces systèmes. Cependant de nombreux phénomènes physico-chimiques sont à considérer pour comprendre ces mécanismes.

Ainsi de nombreux paramètres interviennent dans les mécanismes de rupture des émulsions de bitume. Cependant le rôle et l'importance de ces différents facteurs peuvent varier en fonction des matériaux utilisés (origine du bitume, composition minéralogique et taille des granulats, type de tensioactifs...) et des conditions opératoires. Ainsi les mécanismes de rupture des émulsions de bitume restent encore mal connus.

L'objectif de ce travail de thèse est d'essayer de mieux comprendre et de décrire les mécanismes de déstabilisation des émulsions de bitume et d'identifier les éléments ayant un impact important sur les différences de comportements observés.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

1. Méthodes d'émulsification

1.1 Emulsificateur de Couette

Pour préparer les émulsions modèles d'huile-dans-eau (par exemple de silicone), un émulsificateur de Couette a été utilisé. Cette technique d'émulsification consiste à cisailer une émulsion appelée « prémélange » grossière et polydisperse, fabriquée au préalable manuellement, dans le but d'obtenir une émulsion calibrée avec des tailles de gouttelettes relativement petites et contrôlées (entre 1 μ m et 10 μ m environ). L'émulsificateur de Couette est composé de deux cylindres coaxiaux, appelés rotor et stator, et est équipé d'une seringue poussée par un moteur permettant une injection continue du prémélange dans l'entrefer fixé à 100 μ m (Figure 21). La vitesse d'injection ainsi que la vitesse de rotation du rotor peuvent être contrôlées. La monodispersité et le diamètre des gouttes dépendent de la vitesse de déformation imposée :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega \cdot R}{e} \quad (\text{Equation. 26})$$

Avec R rayon du rotor (R=19,89 mm), e l'entrefer et ω la vitesse de rotation.

La préparation du « prémélange » est réalisée manuellement en incorporant progressivement l'huile dans une solution aqueuse contenant un tensioactif préalablement dissous et en agitant avec une spatule pour disperser l'huile dans la phase continue. Pour cette étape, il est d'usage de préparer un mélange composé à 90% d'huile. L'intérêt de ce prémélange est d'avoir un échantillon macroscopiquement homogène, plutôt que deux liquides séparés, et de pouvoir ainsi l'injecter dans la cellule de Couette.

Dans le cadre des essais réalisés, la vitesse d'injection est fixée à la vitesse minimale, qui correspond à un temps de cisaillement de l'émulsion d'approximativement 10 s, et la vitesse de rotation du rotor est fixée à 680 rpm. La vitesse de déformation imposée était donc égale à 14160 s⁻¹. Ces paramètres de fabrication ont permis d'obtenir des émulsions avec un diamètre moyen de goutte compris entre 6 μ m et 12 μ m.

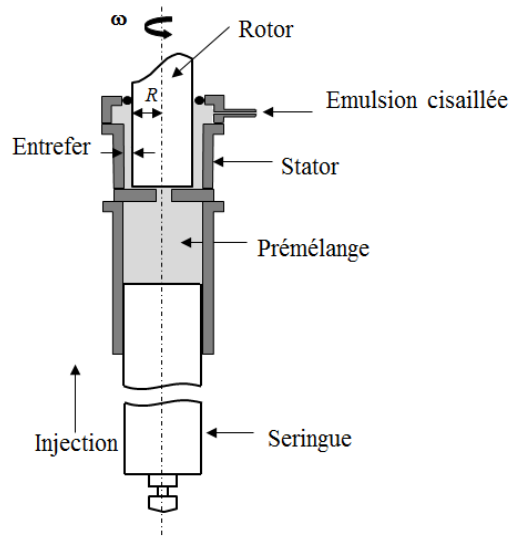


Figure 21. Schéma de l'émulsificateur de Couette [76].

1.2 Moulins colloïdaux

Pour préparer les émulsions de bitume, deux dispositifs spécialement adaptés ont été utilisés : il s'agit de moulins colloïdaux de marque Emulbitume[®] et Rink Electro[®]. L'Emulbitume qui permet de fabriquer des quantités d'émulsion allant jusqu'à 10 litres, est un modèle réduit du procédé utilisé pour produire des émulsions de bitume routières à l'échelle industrielle alors que le moulin Rink permet de fabriquer de plus petites quantités, d'environ un litre. Des émulsions de bitumes très concentrées peuvent aussi être fabriquées par un procédé d'inversion de phase d'une émulsion inverse bitume-dans-eau élaboré par Arenas-Calderon *et al* [77].

L'Emulbitume (Figure 22) est composé de deux cuves thermo-régulées de capacité volumique de six litres. L'une des cuves est dédiée à la phase aqueuse chauffée à 45°C et l'autre au bitume maintenu à une température de 110°C. Chaque cuve est reliée à une pompe dont le débit est réglable. Les débits sont ajustés pour produire des émulsions huile-dans-eau à une teneur en huile visée. Deux circuits distincts, également thermo-régulés, munis d'un système de vannes permettent l'acheminement de la phase aqueuse et du bitume vers le turbomalaxeur Atomix[®] où le bitume est cisailé et dispersé dans la phase aqueuse continue. Le turbo malaxeur est composé d'un rotor et d'un stator avec un entrefer de 1 mm. La vitesse de rotation du rotor est fixée à 10000 tr/min dans le cadre de ce travail.

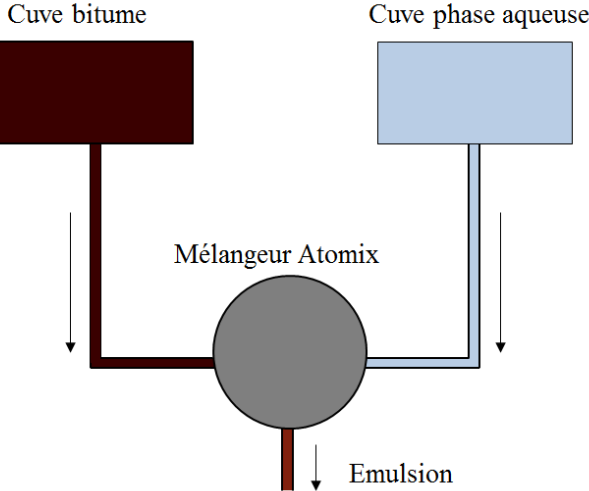


Figure 22. photo et schéma du principe de fonctionnement de l'Emulbitume.

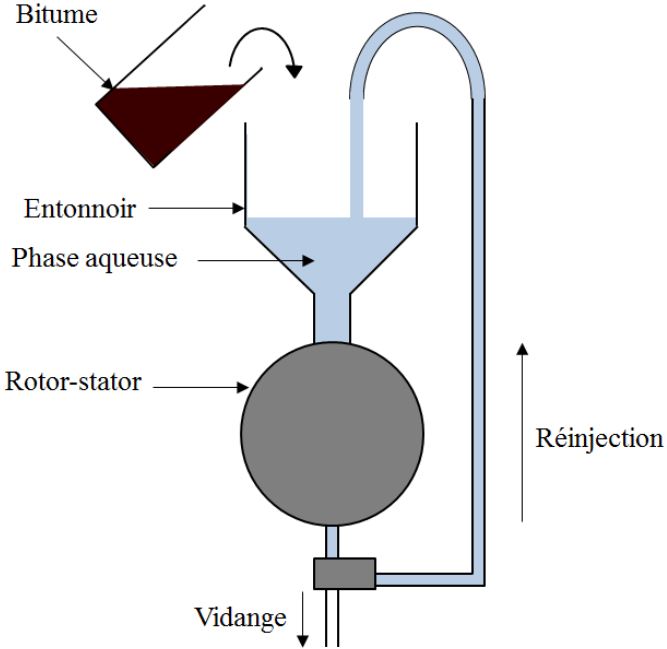


Figure 23. Photo et schéma du principe de fonctionnement de l'émulsificateur Rink.

Le fonctionnement de l'émulsificateur Rink diffère de celui de l'Emulbitume. Le principe consiste à enrichir progressivement en bitume, chauffé à 110°C, la phase aqueuse continue portée à 45°C et qui a été introduite au préalable dans le moulin. Le mélange est cisailé en continu par un système rotor stator et circule en circuit fermé grâce à un tuyau de réinjection (Figure 23). Lorsque la teneur en huile visée est atteinte, il est possible de récupérer l'émulsion produite par une vanne de vidange. Afin de limiter l'échauffement du mélange au cours de l'émulsification, un dispositif de type échange thermique a été greffé sur le tuyau de réinjection. Cet ajout permet de maintenir la température de la phase aqueuse à 45°C et d'obtenir une émulsion avec une température finale proche de 70°C.

2. Caractérisation des matériaux

2.1 Caractérisation des émulsions

2.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur l'organisation des gouttelettes d'huile dans l'émulsion. Elle permet notamment de mettre en évidence des phénomènes tels que la floculation par l'observation d'amas de gouttelettes et la coalescence qui résulte de leurs fusions pour en former de plus grandes tailles. Cette approche basée sur l'observation visuelle est qualitative mais constitue la base du travail pour mieux comprendre les mécanismes associés à la déstabilisation des émulsions.

Les émulsions ont été observées avec un microscope optique Olympus BX60 et l'acquisition des images a été réalisée avec le logiciel ANALYSIS. D'une manière générale, les émulsions ont été diluées afin d'atteindre une fraction volumique en huile de 10%. Cette dilution est nécessaire pour obtenir une image avec un contraste suffisant lors de l'observation au microscope et éviter les multicouches de gouttes si l'échantillon est trop concentré.

2.1.2 Granulométrie laser

La distribution en taille des émulsions a été obtenue par l'utilisation d'un granulomètre laser. Cet appareil permet de déterminer le diamètre moyen des gouttes ainsi que leur largeur de distribution par diffusion statique de la lumière en utilisant la théorie de Mie. L'intensité diffusée, $I(\theta)$, est mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ . L'expression de l'intensité se décompose de la façon suivante :

$$I(\theta) = KP(\theta)S(\theta) \quad (\text{Equation. 27})$$

où $P(\theta)$ est le facteur de forme, $S(\theta)$ le facteur de structure, et K une constante de proportionnalité $\Delta n^2 \phi_v V_p$, avec Δn qui est le contraste d'indice optique ϕ_v la fraction volumique et V_p le volume d'une particule. $P(\theta)$ dépend de la forme et de la taille des objets diffusants et $S(\theta)$ des interférences qui résultent des interactions entre les objets. Pour s'affranchir du facteur de structure qui devient égal à 1, les échantillons sont dilués. Les

diffuseurs sont considérés comme sphériques. La mesure de $I(\theta)$ permet ainsi de déterminer, le facteur de forme $P(\theta)$ des gouttes. La théorie de Mie est utilisée afin de déterminer le diamètre des gouttelettes à partir de la mesure.

La distribution en taille des émulsions étudiées n'étant généralement pas monodisperse, un diagramme de diffusion $P_i(\theta)$ est obtenu. Il résulte de la diffusion de la lumière pour chaque goutte de diamètre d_i qui constitue l'échantillon étudié. L'intensité diffusée mesurée correspond à la somme des facteurs de forme pondérés par la fraction volumique des gouttes de diamètre d_i . L'appareil traite le signal pour déterminer la distribution granulométrique des gouttelettes contenues dans l'échantillon.

La distribution en taille des gouttelettes est caractérisée par le diamètre moyen en volume (chaque goutte est pondérée par son volume) de la distribution noté $d_{4,3}$ tel que:

$$d_{4,3} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (\text{Equation. 28})$$

Avec n_i le nombre de gouttelettes de diamètre d_i .

Le granulomètre laser utilisé est le Mastersizer 2000 - Hydro SM de Malvern. Il comprend plusieurs éléments tels que (Figure 24) :

- une source lumineuse (laser rouge He-Ne $\lambda= 632,8$ nm et une diode électroluminescente bleue $\lambda= 466$ nm),
- une cellule de mesure où l'émulsion diluée est introduite sous agitation,
- une série de détecteurs positionnés en arc de cercle pour collecter les valeurs de l'intensité diffusée.

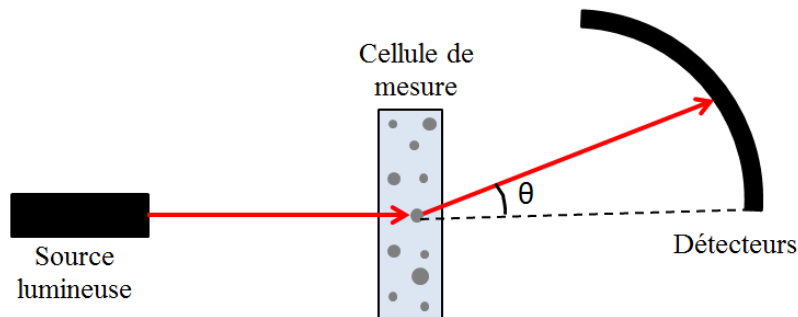


Figure 24. Schéma du granulomètre laser adapté de la documentation du fournisseur.

Pour déterminer expérimentalement la taille des gouttelettes d'huile, les émulsions doivent être fortement diluées dans une solution de phase aqueuse afin de s'affranchir des interactions entre gouttelettes (diffusion simple) et pour éviter une déstabilisation par coalescence dans la cellule de mesure. L'échantillon est également agité dans la cellule afin d'éviter des phénomènes d'agrégation. Les indices de réfraction des différentes phases doivent aussi être connus pour que l'appareil puisse faire le calcul (Equation 28). Pour les huiles de silicones, d'hexadécane, les bitumes et l'eau distillée, les indices de réfraction utilisés, disponibles dans la bibliographie, sont de 1,405, 1,433, 1,625 et 1,330 respectivement. Pour le bitume il faut aussi prendre en compte le coefficient d'absorption de 0,0035.

2.2 Caractérisation des bitumes

2.2.1 Fractions SARA

Les bitumes sont des mélanges complexes constitués de composés hydrocarbonés de structures chimiques différentes et de masses molaires variées. Cette variété représente une difficulté pour identifier précisément la composition chimique des bitumes. C'est pourquoi une séparation par familles de molécules de même polarité est faite. Ce fractionnement en familles de composés Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes, couramment appelées fractions SARA, reste possible pour établir un classement des bitumes entre eux.

Le principe de l'analyse des fractions SARA repose sur la séparation des différentes familles de composés chimiques en fonction de leur polarité. Elle se fait le plus souvent par chromatographie liquide. Le bitume est d'abord divisé en deux fractions de solubilités différentes par précipitation avec un solvant peu polaire comme l'heptane. La fraction soluble est appelée les maltène et les composés insolubles les asphaltènes. Les maltènes sont ensuite subdivisés en trois fractions par chromatographie liquide, les saturés, les aromatiques et les résines (SAR). La séparation des fractions SARA peut se faire par différentes méthodes chromatographiques [78] ou par la méthode SAR-AD qui sera explicitée par la suite. Il est important de noter que les différentes méthodes de séparation produisent en général des résultats différents. En effet la quantité et la température du solvant utilisé pour la séparation des asphaltènes et des maltènes influent de façon significative sur le point de séparation entre les résines et les asphaltènes. De plus, la nature de la phase stationnaire de la chromatographie ainsi que les solvants utilisés peuvent modifier les quantités des différentes fractions [78].

L'analyse des fractions SARA des bitumes a été réalisée ici avec la méthode SAR-AD : Saturés, Aromatiques, Résines et « Asphaltènes Determinator ». Le AD est une méthode

récente et automatisée de séparation des asphaltènes basée sur leur solubilité qui a été développée par Schabron et Rovani [78], [79]. Avec cette méthode et après précipitation à l'heptane les asphaltènes sont redissous en trois étapes avec des solvants de polarité croissante : cyclohexane, toluène et un mélange chlorure de méthylène/méthanol (98:2 v/v). Les asphaltènes sont ainsi séparés en trois fractions. Puis les maltènes sont ensuite séparés en SAR.

En pratique la séparation est réalisée en utilisant une phase stationnaire inerte composée de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une solution de bitume dilué à 5 ou 10% dans du chlorobenzène est ensuite injectée dans un appareil de Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC). Bien qu'un appareil de HPLC soit utilisé, la SAR-AD n'utilise pas la méthode chromatographique de séparation et repose sur la solubilité des fractions du bitume dans les solvants utilisés.

2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle (ACD) est une technique d'analyse thermique des matériaux. Elle repose sur la mesure des variations d'énergie thermique entre l'échantillon à tester et une référence lors d'un profil de température imposé. Cette méthode permet de déterminer les températures auxquelles se produisent des transformations au sein de l'échantillon et d'en quantifier l'effet par la mesure précise de la chaleur consommée ou émise.

Cette technique permet de déterminer pour les bitumes, les températures : de transition vitreuse (T_g), de fusion et de cristallisation ainsi que les teneurs en fractions cristallisables [34]. Les bitumes possèdent une température de transition vitreuse proche de -20°C , en dessous de cette valeur leur comportement s'apparente à celui d'un solide élastique, au-dessus les bitumes se comportent comme un fluide viscoélastique. Aux températures supérieures à 60°C les bitumes adoptent le comportement d'un liquide newtonien [3]. Certains bitumes dits paraffiniques sont constitués de fractions cristallisables, qui peuvent être mises en évidence et quantifiées par ACD. Les quantités de paraffines présentes dans le bitume dépendent de l'origine du brut. Cette méthode d'analyse est relativement facile à mettre en œuvre, fiable et surtout permet de considérer l'état physique des paraffines et ainsi de mettre en évidence les composés ayant cristallisé lors du traitement thermique. Les fractions cristallisables sont déterminées par l'analyse du pic endothermique observé pour certains bitumes au cours d'une montée en température de l'échantillon. Ce phénomène, correspondant à l'énergie nécessaire

pour fondre l'arrangement ordonné des paraffines, peut être quantifié et permet de déterminer la teneur en fractions cristallisables d'un liant.

L'ensemble des mesures d'ACD a été réalisé avec un appareil Q100 de TA Instrument en mode modulé afin de séparer les phénomènes réversibles et irréversibles. Une masse de 14 mg \pm 0,5 mg de bitume a été pesée dans une capsule en aluminium puis chauffée à 90°C sur une plaque chauffante pour obtenir une surface plane et répartir uniformément le bitume dans la capsule. La capsule a ensuite été placée dans la cellule de calorimétrie et une séquence temps-température décrite ci-dessous a été appliquée à chaque échantillon (deux essais par échantillon ont été réalisés) :

- Montée en température de 25°C à 120°C à une vitesse de 10°C par minute ;
- Palier de 5 min à 120°C ;
- Descente en température de 120°C à -80°C à 5°C par minute ;
- Palier de 15 min à -80°C ;
- Montée en température de -80°C à 120°C à 5°C par minute ;
- Descente en température de 120°C à 25°C à 10°C par minute ;
- Modulation de la température à $\pm 0,80^\circ\text{C}$

Un exemple de thermogramme obtenu pour un bitume paraffinique est représenté à la Figure 25. L'analyse du thermogramme se fait sur la seconde montée en température (de -80°C à 120°C), elle permet de déterminer la teneur en fractions cristallisables dans le bitume et la température de transition vitreuse T_g . Les fractions cristallisables se calculent ensuite avec la relation :

$$X_c = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \quad (\text{Equation. 29})$$

Avec X_c le pourcentage de fractions cristallisables, ΔH l'aire du pic de fusion des fractions cristallisables en J/g et ΔH_m l'enthalpie moyenne de fusion des fractions cristallisables égale à 200J/g pour un matériau purement cristallin [80].

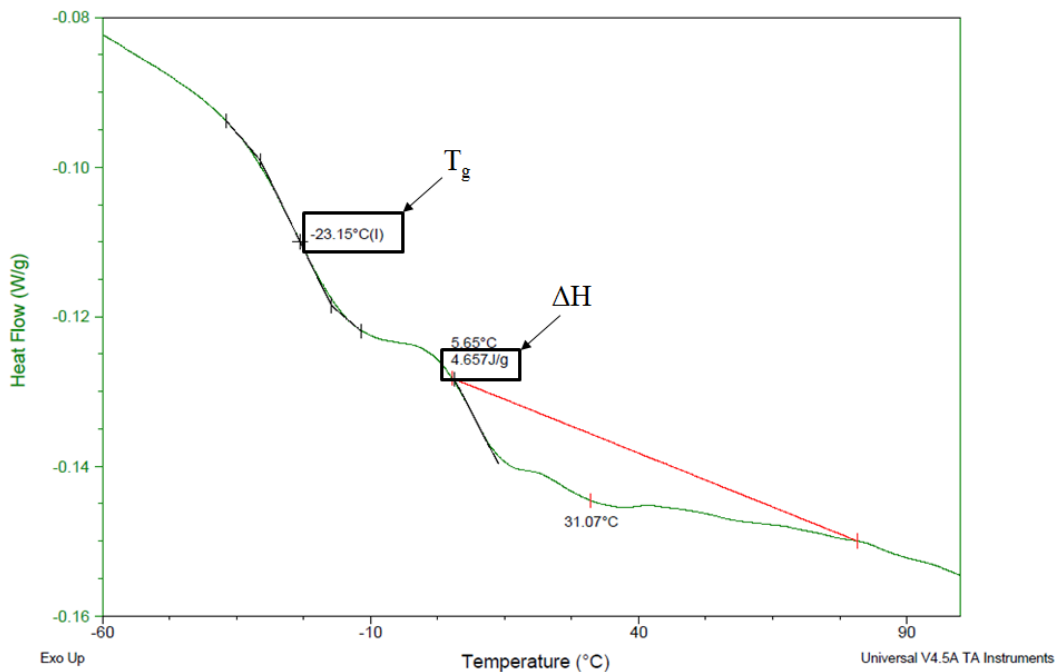


Figure 25. Thermogramme d'un bitume paraffinique.

2.2.3 Indice d'acide des bitumes

Il peut y avoir de grandes différences d'acidité d'un bitume à l'autre, en effet les bitumes naphthéniques, contrairement aux bitumes paraffiniques, sont réputés pour avoir une acidité importante liée à la présence d'acides naphthéniques. Ces molécules naturellement présentes dans le bitume ont des propriétés tensioactives [4]–[6] et peuvent potentiellement interagir à l'interface huile/phase aqueuse des émulsions de bitume et donc influencer la stabilité des émulsions [55], [84].

L'acidité des bitumes a été déterminée par dosage potentiométrique selon la norme NF T66-066. Cette méthode permet de quantifier les fonctions acides présentes dans les bitumes. Elle consiste au dosage par une solution basique de potasse alcoolique 0,1 M (hydroxyde de potassium solubilisé dans de l'éthanol absolu) d'un bitume préalablement solubilisé dans un mélange de solvants (chlorobenzène/éthanol 77 :23 v/v). L'indice d'acide obtenu correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser les acides libres contenus dans un gramme de bitume. Le dosage est réalisé à l'aide d'une électrode combinée verre Ag/AgCl. Cette électrode joue à la fois le rôle d'électrode de référence et d'électrode de mesure. Elle va ainsi permettre de mesurer une différence de potentiel E entre la solution étudiée et l'électrolyte qu'elle contient. Les résultats sont ensuite exprimés sous la forme d'une courbe $E=f(v)$ avec v, le volume de potasse alcoolique ajouté dans la solution à

titrer. Le volume équivalent est ensuite déterminé en utilisant la méthode de la dérivée première. La relation suivante permet ensuite de calculer l'indice d'acide (IA) d'un bitume :

$$IA = \frac{N \times (v_1 - v_0) \times M}{m_1} \quad (\text{Equation. 30})$$

Avec N le titre de la solution de potasse en moles par litre, M la masse molaire de l'hydroxyde de potassium, m_1 la masse de bitume solubilisé, v_1 le volume équivalent en millilitre déterminé pour l'essai et v_0 le volume équivalent en millilitre déterminé lors d'un essai à blanc avec uniquement le solvant.

3. Mesure des propriétés superficielles et interfaciales

Dans le cadre de notre étude, il est important de caractériser et d'évaluer les phénomènes interfaciaux qui influent fortement sur la stabilité des émulsions ainsi que sur les mécanismes de déstabilisation des émulsions de bitume.

Différents tensioactifs et différents bitumes ont été utilisés pour l'étude des mécanismes de déstabilisation des émulsions de bitume. La nature des tensioactifs utilisés pour stabiliser les émulsions ainsi que les molécules tensioactives naturellement présentes dans les bitumes peuvent avoir un impact important sur la stabilité des émulsions [35], [84]. La caractérisation des propriétés interfaciales et superficielles de ces composés est donc primordiale pour comprendre les mécanismes mis en jeu. La tensiométrie permet, par la mesure des tensions interfaciales (liquide-liquide) et superficielles (liquide-air) des liquides, d'évaluer les comportements aux interfaces.

3.1 Principe de la tensiométrie

Les tensions superficielles et interfaciales ont été mesurées par la méthode de la goutte pendante. Cette technique permet d'effectuer des mesures aux interfaces air/liquide mais aussi aux interfaces liquide/liquide.

Expérimentalement, l'essai consiste à suspendre au bout d'une aiguille une goutte. Lorsque la goutte est dans un état d'équilibre, sa forme est analysée ce qui permet de déterminer les tensions superficielles (ou interfaciales) qui s'exercent sur le fluide dans un milieu donné.

Grâce à l'équation de Laplace et à l'écriture de l'équilibre des forces gravitationnelles et interfaciales qui s'exercent sur la goutte, on obtient l'équation suivante :

$$\gamma \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right) = -\Delta\rho g y + \gamma \frac{2}{R_0} \quad (\text{Equation. 31})$$

Avec y l'ordonnée du point P définie sur la Figure 26, l'origine du repère est pris à l'apex de la goutte. R' et R'' représentent les deux rayons de courbure au point P et R_0 le rayon de courbure à l'apex. $\Delta\rho$ est la différence entre la masse volumique de la goutte et la masse volumique du milieu extérieur, g représente la constante de pesanteur et γ la tension de

surface. Expérimentalement, la goutte formée doit avoir une forme de « poire » pour que la mesure soit la plus précise possible.

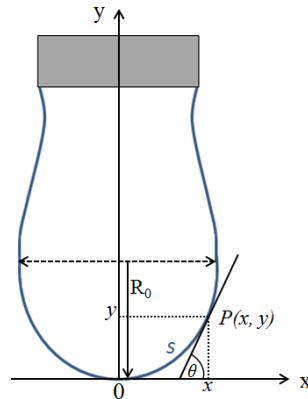


Figure 26. Schéma du profil d'une goutte pendante.

En définissant l'axe des abscisses x et l'axe des ordonnées y passant par l'apex, comme représenté sur la Figure 26, l'équation 31 peut être réécrite [85], [86] :

$$\frac{d\theta}{dS} = 2 - BY - \frac{\sin\theta}{X} \quad (\text{Equation. 32})$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos\theta \quad (\text{Equation. 33})$$

$$\frac{dY}{dS} = \sin\theta \quad (\text{Equation. 34})$$

A l'apex les conditions limites sont $X(0) = Y(0) = S(0) = \theta(0) = 0$ ce qui donne:

$$\frac{\sin\theta}{X} = \frac{1}{B} \quad (\text{Equation. 35})$$

X , Y et S sont les coordonnées sans dimension avec $X=x/R_0$, $Y=y/R_0$ et $S=s/R_0$. B est le paramètre de forme défini comme :

$$B = \frac{\Delta\rho g R_0^2}{\gamma} \quad (\text{Equation. 36})$$

Pour déterminer la tension superficielle, le logiciel calcule les profils théoriques de la goutte en faisant varier le paramètre de forme B . Lorsque le profil théorique correspond au profil mesuré de la goutte alors la tension superficielle ou interfaciale γ est déduite grâce à la valeur de B correspondante.

Les mesures de tensions superficielles et interfaciales ont été réalisées avec le tensiomètre à goutte DSA 100 de Krüss GmbH. Le dispositif est composé d'une caméra CCD, d'une source de lumière et d'un prisme pour réfracter la lumière. Pour effectuer la mesure, une seringue de 1 ml est remplie avec le liquide à tester et est placée dans la cellule de dosage réglée en température à 25°C ou 40°C. Les gouttes sont formées directement dans une chambre dont la température est également réglée. A ce stade, une photographie de la goutte est prise. Il est important que le contraste de l'image ainsi que sa luminosité soient correctement réglés (fond grisé) afin que le profil de goutte extrait de la photographie par le logiciel soit le plus proche possible du profil réel. Les valeurs de tensions superficielles obtenues correspondent à une moyenne mesurée à partir de 15 gouttes. Le mode « tracker » permet également de suivre dans le temps l'évolution des propriétés interfaciales par extraction du profil de la goutte sur un intervalle de temps prédéfini.

Les mesures de tensions superficielles de phases aqueuses ont été effectuées à 25°C et/ou 40°C en fonction du type d'essai et du tensioactif utilisé (sel d'ammonium quaternaire ou diamine).

3.2 Mesure des isothermes d'adsorption et détermination de la CMC

La concentration micellaire critique (CMC) d'un produit tensioactif est déterminée expérimentalement en traçant l'évolution de la tension superficielle en fonction du logarithme népérien de sa concentration en solution. Les courbes obtenues sont appelées isothermes d'adsorption. Graphiquement la CMC correspond à la concentration à partir de laquelle la tension superficielle n'évolue plus, c'est le point d'intersection entre deux droites : la première correspond à la diminution de la tension superficielle avec l'augmentation de la concentration en tensioactif en solution, et la deuxième à la stabilisation de la tension superficielle après la CMC comme illustré sur la Figure 27. On peut aussi, à partir des courbes, calculer les coefficients d'adsorption avec l'équation d'adsorption de Gibbs et la pente de la droite avant la CMC.

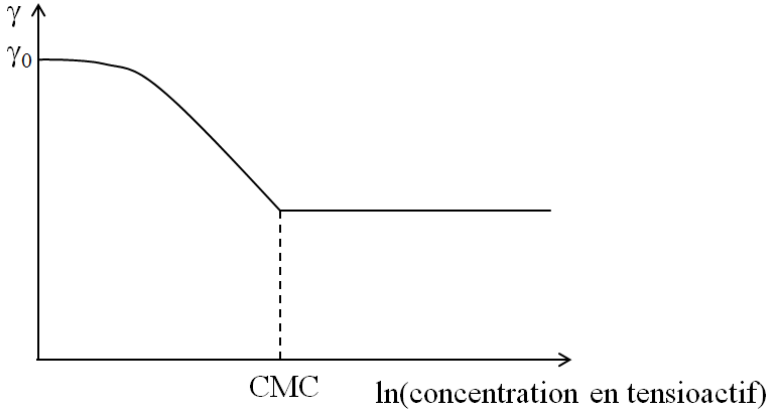


Figure 27. Evolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en tensioactif.

4. Caractérisation rhéologique

4.1 Définition des grandeurs

Lors d'une déformation de cisaillement simple, le matériau est cisailé entre deux plans parallèles, éloignés d'une distance appelée entrefer et notée e . L'un des plans reste immobile alors que l'autre se déplace avec une force F entraînant la déformation du matériau (Figure 28). Dans le cas laminaire, le matériau se déforme par glissement en couches planes parallèles entre elles.

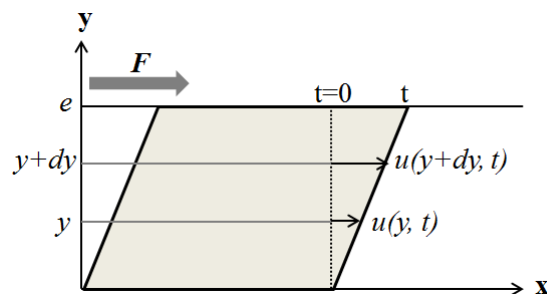


Figure 28. Déplacement du matériau lors d'une déformation de cisaillement.

Ainsi chaque couche se déplace de u et le déplacement varie de façon continue entre zéro, au contact avec le plan fixe (partie basse) et $u(e, t)$ pour la couche en contact avec le plan mobile (partie haute). On définit γ la déformation du matériau par :

$$\gamma = \frac{du}{dy} \quad (\text{Equation. 37})$$

La déformation est donc un gradient de déplacement.

En dérivant l'expression 37 par rapport au temps on obtient la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{du}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{du}{dt} \right) = \frac{dv}{dy} \quad (\text{Equation. 38})$$

Avec $v(y, t)$ la vitesse de la couche en y .

$\dot{\gamma}$ est donc une vitesse de déformation ou indifféremment un gradient de vitesse aussi appelé couramment et abusivement taux de cisaillement.

On définit aussi la contrainte tangentielle σ s'exerçant sur une couche comme la force F appliquée sur cette couche rapportée à une unité de surface. Pour la couche en contact avec la surface mobile $\sigma = F/A$ avec A l'aire de la couche.

Le comportement rhéologique d'un matériau est défini par son équation rhéologique d'état qui relie la déformation de cisaillement ou le taux de cisaillement à la contrainte et qui fait intervenir une fonction de relaxation G et s'écrit sous la forme de produit de convolution :

$$\sigma(t) = \int_0^t G(\gamma, t - \tau) \left(\frac{d}{d\tau} \gamma(\tau) \right) d\tau \quad (\text{Equation.39})$$

avec G le module de cisaillement.

Dans le cas du régime linéaire, l'amplitude de la déformation est suffisamment faible pour ne pas entraîner de modification de la structure du matériau, et le module de cisaillement ne dépend que du temps.

Dans le cas d'un solide élastique il existe une relation de linéarité entre la réponse du matériau et la déformation appliquée. Pour des faibles déformations, la contrainte de cisaillement et la déformation sont liées selon la loi de Hooke :

$$\sigma = G\gamma \quad (\text{Equation.40})$$

Dans le cas où le matériau n'est pas un solide élastique, l'expression du module est modifiée afin de rendre compte de son caractère viscoélastique. On parle alors de module complexe. Les mesures dynamiques permettent de mettre en évidence les propriétés viscoélastiques des matériaux en leur imposant une loi de variation sinusoïdale de fréquence ω . On obtient alors, dans le domaine linéaire, une réponse de même fréquence ω et déphasée de δ , appelé angle de phase qui est lié à la dissipation visqueuse. Les grandeurs s'expriment dans ce cas comme :

$$\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{Equation. 41})$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \quad (\text{Equation. 42})$$

On peut introduire le module complexe de cisaillement G^* :

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) \quad (\text{Equation. 43})$$

En posant :

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{Equation. 44})$$

On obtient :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (\text{Equation. 45})$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (\text{Equation. 46})$$

G' et G'' sont les modules élastique et visqueux, qui s'expriment en Pascal. Ces modules vont permettre de caractériser les propriétés viscoélastiques des matériaux.

4.2 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre à contrainte imposée Malvern Kinexus Pro. En fonction du type d'échantillon, différentes géométries ont été utilisées. Il s'agit d'un cône-plan de 40 mm de diamètre avec un angle de 4° pour les échantillons de faible viscosité, tels que les émulsions. Pour la caractérisation rhéologique des bitumes, un plan-plan de 25 mm de diamètre a été utilisé dans la gamme de températures allant de 30°C à 70°C et un plan-plan de 8 mm de diamètre pour les températures allant de 0°C à 30°C. Enfin un plan-plan de 20 mm de diamètre a été choisi pour étudier l'évolution des propriétés rhéologiques lors de la déstabilisation *in-situ* des émulsions. Pour les essais réalisés avec le cône-plan l'entrefer est fixé à 0,147 mm et pour les essais avec les plan-plan l'entrefer est fixé à 1 mm. Pour les essais sur les émulsions, les géométries utilisées sont sablées afin de minimiser les effets de glissement aux parois. Une trappe à solvant est aussi mise en place pour éviter le séchage de l'échantillon lors de la mesure. L'appareil est équipé d'un module à effet Peltier dans le plan inférieur ce qui permet de réguler la température avec une précision de 0,01°C.

Chapitre 3

Choix des systèmes et caractérisation

1. Les tensioactifs

Deux tensioactifs ont été choisis lors de cette étude : un tensioactif utilisé dans l'industrie routière de type alkyl-diamine et un sel d'ammonium quaternaire le tetradecyltriméthylammonium bromure (TTAB) (Fluka). Les caractéristiques physico-chimiques de ces tensioactifs sont présentées dans le Tableau 5.

	Diamine	Sel d'ammonium quaternaire
Nom chimique	N-alkyl « suif » propylène diamine	tetradecyltriméthylammonium bromure (TTAB)
Formule chimique	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂	R-N ⁺ (CH ₃) ₃ , Br ⁻
Composition de la chaîne hydrocarbonée R	C14 : 2 % ; C16 : 30 % ; C18 : 25 % ; C18= : 40 % ; C20 : 3 %	C14 : 100%
Etat à température ambiante	solide	solide
Pureté (%)	≥85	≥99
Masse molaire (g/mol)	337	336

Tableau 5. Données physico-chimiques des tensioactifs.

La tête polaire du tensioactif de type diamine est composée de deux fonctions amines qui sont activées en milieu acide pour devenir des ammoniums (Equation 47). On obtient donc un tensioactif cationique qui va permettre de stabiliser les émulsions directes huile-dans-eau. Selon l'équation 47, pour s'assurer que les fonctions soient bien protonées, la concentration molaire en acide chlorhydrique dans la phase aqueuse doit être au moins deux fois supérieure à la concentration molaire en tensioactif. Une solution d'acide chlorhydrique est utilisée par la suite pour protoner l'émulsifiant. Dans la formulation des émulsions stabilisées avec la diamine la concentration molaire en HCl est environ trois fois supérieure à la concentration en tensioactif. Pour le TTAB l'acidification n'est pas nécessaire puisque le tensioactif conserve sa charge positive quel que soit le pH.



Pour l'ensemble des essais de tensiométrie réalisés avec la diamine la température est maintenue à 40°C afin de rester dans les conditions industrielles d'utilisation.

1.1 Propriétés interfaciales des tensioactifs

Les mesures de tension de surface γ ont été réalisées par la méthode de la goutte pendante. Des aiguilles métalliques avec un diamètre interne de 1,8 mm ont été utilisées pour former des gouttes de volume compris entre 15 μl et 30 μl en fonction de la phase aqueuse étudiée. Les mesures ont été effectuées à 25°C pour les phases aqueuses contenant du TTAB et à 40°C pour celles contenant le tensioactif de type diamine. Les résultats de tension superficielle obtenus sont les moyennes de 10 essais avec un écart type de 0,5 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ au maximum. Les CMC et les isothermes d'adsorption des tensioactifs ont été déterminées en effectuant des mesures à différentes concentrations en tensioactif.

1.1.1 Rappels théoriques

Pour déterminer les concentrations interfaciales en tensioactif, l'équation d'adsorption de Gibbs adaptée pour des systèmes ioniques a été utilisée [87]. Dans notre cas, les différentes espèces à considérer sont le tensioactif cationique, son contre ion, et les électrolytes éventuellement ajoutés. Ainsi en supposant le cas d'un tensioactif de la forme S^+C^- avec un électrolyte A^+B^- en présence, l'équation d'adsorption de Gibbs (cf. Equation 5 du Chapitre 1) s'écrit de la façon suivante :

$$d\gamma = -\Gamma_{S^+}d\mu_{S^+} - \Gamma_{C^-}d\mu_{C^-} - \Gamma_{A^+}d\mu_{A^+} - \Gamma_{B^-}d\mu_{B^-} \quad (\text{Equation. 48})$$

En l'absence de l'électrolyte A^+B^- et en considérant l'électroneutralité à l'interface $\Gamma_{S^+} = \Gamma_{C^-}$, l'équation 47 devient :

$$d\gamma = -RT\Gamma_{S^+}d\ln(C_{S^+C^-}) - RT\Gamma_{C^-}d\ln(C_{S^+C^-}) \quad (\text{Equation. 49})$$

$$d\gamma = -RT\Gamma_{S^+}d\ln(C_{S^+C^-}) - RT\Gamma_{S^+}d\ln(C_{S^+C^-}) \quad (\text{Equation. 50})$$

$$\Gamma_{S^+} = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln(C_{S^+C^-})} \right) \quad (\text{Equation. 51})$$

En présence d'un électrolyte avec un contre ion commun de la forme A^+C^- , et $C_{S+C^-} \ll C_{A+C^-}$, on suppose que le potentiel chimique du contre ion reste constant en fonction de la concentration en tensioactif $\frac{d\mu_{C^-}}{dC_{S+C^-}} = 0$, cette hypothèse est raisonnable dans le cadre de nos expériences car la concentration en électrolyte est fixée à 0,05 M et la concentration en tensioactif au niveau de l'isotherme est inférieure à 1.10^{-3} M. L'équation 48 devient :

$$d\gamma = -\Gamma_{S^+} d\mu_{S^+} \quad (\text{Equation. 52})$$

et l'expression de la concentration à l'interface en tensioactif devient :

$$\Gamma_{S^+} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln(C_{S^+C^-})} \right) \quad (\text{Equation. 53})$$

En présence d'excès d'électrolyte avec des contre ions différents de la forme A^+B^- , on obtient :

$$\Gamma_{S^+} + \Gamma_{C^-} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d\ln(C_{S^+C^-})} \right) \quad (\text{Equation. 54})$$

Dans ce cas l'excès en surface du contre ion C^- ne compense pas la charge du tensioactif adsorbé, en effet l'électroneutralité est aussi assurée par les anions B^- de l'électrolyte ajouté.

Une fois les valeurs de Γ_{S^+} déterminées en fonction des différents cas présentés précédemment, la surface S occupée par une molécule de tensioactif à l'interface air/eau peut être déduite de l'équation suivante :

$$S = \frac{1}{\Gamma_{S^+} N_A} \quad (\text{Equation. 55})$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro.

1.1.2 Influence du pH

L'influence du pH sur les propriétés de surface des tensioactifs a aussi été évaluée. La concentration en tensioactif a été fixée à 5 CMC c'est-à-dire 2.10^{-2} M pour le TTAB et 9.10^{-3}

M pour le tensioactif de type diamine (ce qui correspond à des conditions usuelles dans le domaine routier) et le pH a été ajusté avec des solutions de NaOH ou HCl concentrées à 1 M ou 5 M. Visuellement les solutions aqueuses de diamine commencent à se troubler à partir de pH 8, et un précipité se forme pour des valeurs supérieures à 10. La Figure 29 représente l'évolution de la tension superficielle des tensioactifs en fonction du pH. Dans le cas du TTAB, la tension superficielle reste constante quel que soit le pH avec une valeur aux alentours de 36 mN.m^{-1} : le pH n'a pas d'influence significative sur la tension superficielle du tensioactif. Pour la diamine, la tension superficielle est constante en dessous de pH 5 avec une valeur de $33,5 \text{ mN.m}^{-1}$. Ensuite elle diminue légèrement jusqu'à pH 10,5 pour atteindre 28 mN.m^{-1} . Au-dessus de pH 10,5, elle augmente progressivement jusqu'à 68 mN.m^{-1} (à pH 12).

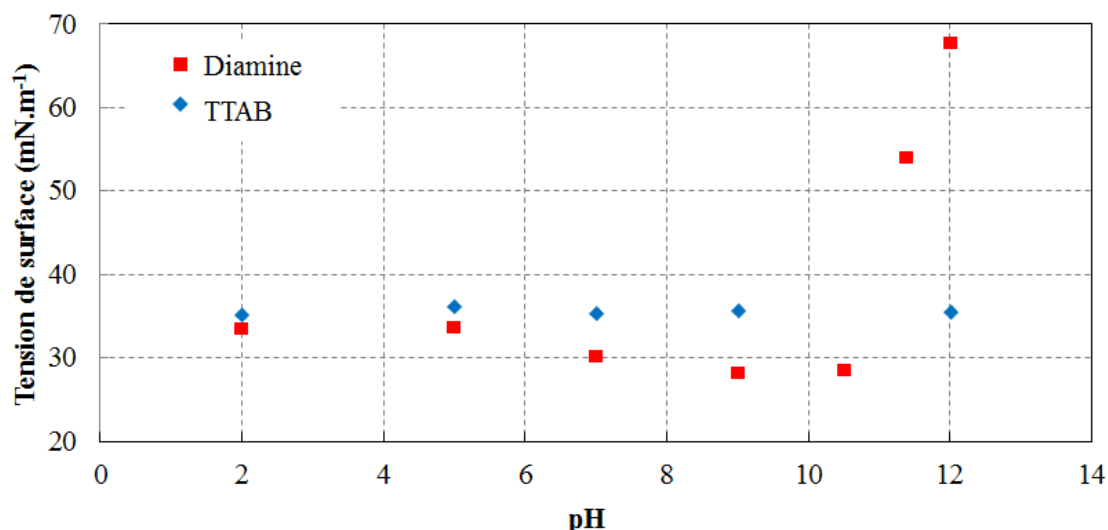


Figure 29. Evolution avec le pH de la tension superficielle d'une solution aqueuse de TTAB et de diamine à 5 CMC.

On peut conclure de ce graphe que la densité surfacique du sel d'ammonium est constante sur toute la gamme de pH tandis que la densité surfacique de la diamine diminue pour un pH supérieur à 10,5. Ce résultat est en accord avec le fait que la diamine a un meilleur caractère tensioactif lorsqu'elle est acidifiée.

1.1.3 Influence de la présence d'électrolyte

L'influence de différents électrolytes (NaCl, KCl, CaCl₂, KBr, NaOH et KOH) sur les propriétés interfaciales des tensioactifs a été évaluée. Les CMC et les isothermes d'adsorption ont été mesurées en présence des différents électrolytes pour une force ionique de 0,05 M ce

qui correspond à une concentration de 0,050 M pour les espèces monovalentes et à une concentration de 0,017 M pour le composé CaCl_2 (équation 14 du Chapitre 1).

Dans un premier temps le comportement du TTAB a été étudié, les résultats sont présentés sur la Figure 30. La tension superficielle des solutions de TTAB en présence des différents électrolytes est représentée en fonction de la concentration en tensioactif. D'une manière générale, la présence d'électrolyte fait diminuer de façon importante la tension superficielle du tensioactif (avant la CMC, par rapport aux valeurs du tensioactif seul). Pour les électrolytes avec un anion commun, et des cations différents, les valeurs de tension superficielle sont équivalentes (les courbes avec KCl, CaCl_2 et NaCl se superposent ainsi que les courbes avec KOH et NaOH). Ce sont donc seulement les anions qui ont un impact sur le comportement interfacial du tensioactif cationique (TTAB).

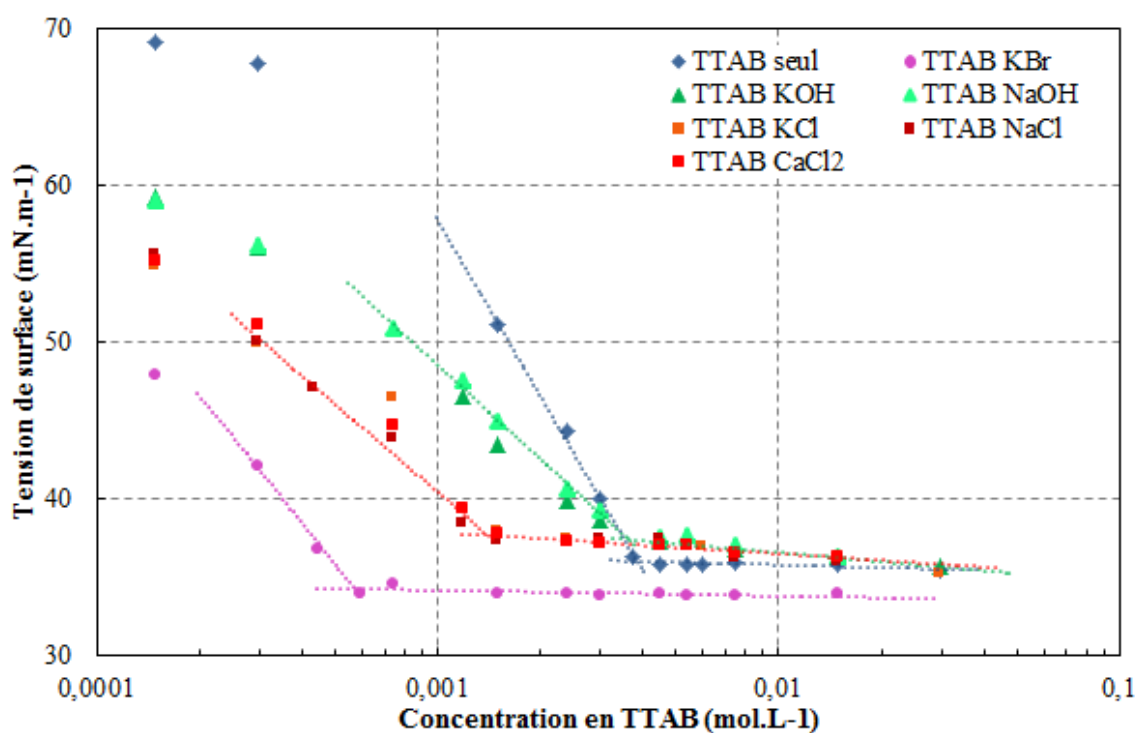


Figure 30. Tension superficielle du TTAB en solution aqueuse en présence de différents électrolytes à 25°C.

Les mêmes essais ont été réalisés sur le tensioactif de type diamine, le pH des solutions a été fixé à pH 2 afin de se placer dans des conditions où les deux fonctions amines sont protonées. Les isothermes d'adsorptions sont présentées sur la Figure 31. Ici, KCl et CaCl_2 n'ont pas été testés puisque nous avons montré précédemment que seuls les anions ont un impact sur les

propriétés interfaciales des tensioactifs cationiques. L'influence de NaOH et KOH n'a pas non plus été testée puisque le tensioactif est pH dépendant.

Les résultats montrent les mêmes tendances pour les deux tensioactifs : une diminution de la tension superficielle et de la CMC en présence d'électrolyte (NaCl et KBr) par rapport au tensioactif seul. Cependant en fonction de l'anion, l'influence sur la diminution de la tension interfaciale et de la CMC n'est pas le même. L'effet suit l'ordre suivant $\text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^-$ (voir Tableau 6).

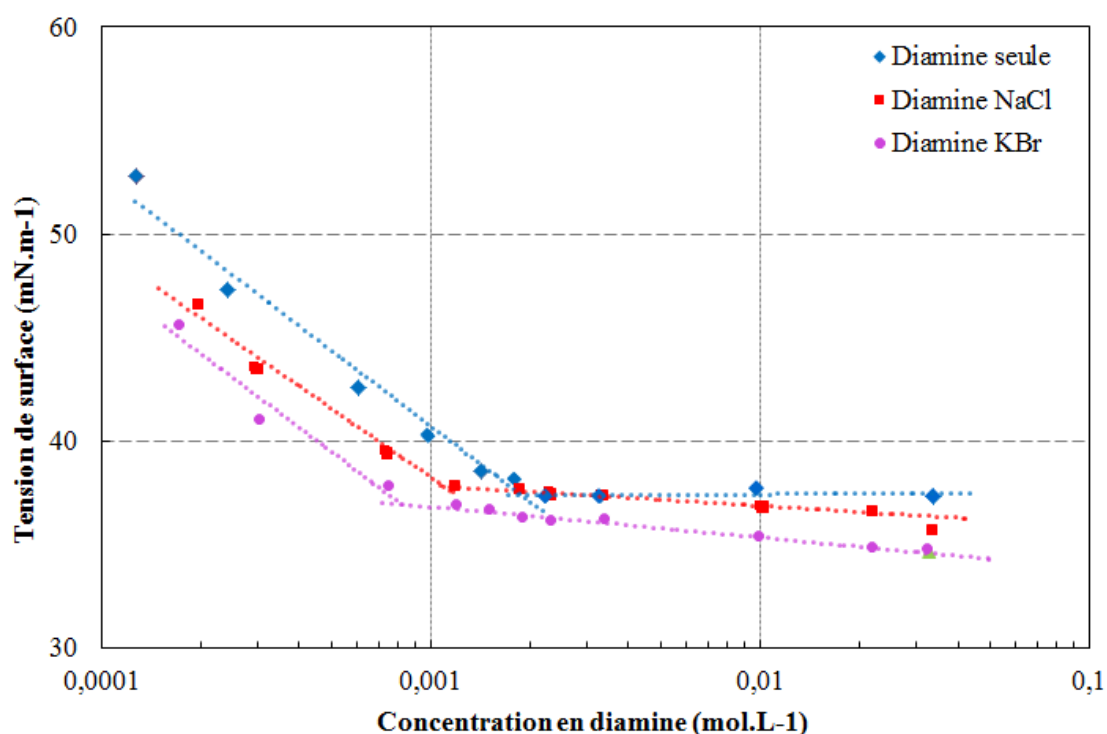


Figure 31. Tension superficielle du tensioactif diamine en solution aqueuse en présence de différents électrolytes à 40°C.

Grace aux graphiques et aux équations 2 à 8 il est également possible de déterminer, les valeurs des concentrations surfaciques totales, Γ , et en tensioactif, Γ_{s^+} , ainsi que la surface S occupée par une molécule de tensioactif à l'interface. Le Tableau 6 regroupe les valeurs des CMC, les pentes des isothermes avant la CMC, les concentrations surfaciques et les surfaces occupées par molécule de tensioactif.

Tensioactif	Electrolyte	Pente de l'isotherme (N/m)	Γ (mol/m ²)	Γ_s (mol/m ²)	S (Å ²)	CMC (mol/L)
TTAB	Aucun	1,6 10 ⁻²	6,5 10 ⁻⁶	3,3 10 ⁻⁶	50,9	3,8 10 ⁻³
	KBr	1,2 10 ⁻²	4,7 10 ⁻⁶	4,7 10 ⁻⁶	35,1	5,7 10 ⁻²
	KCl ou NaCl ou CaCl ₂	8,1 10 ⁻³	3,3 10 ⁻⁶	3,3 10 ⁻⁶	50,9	1,4 10 ⁻³
	KOH ou NaOH	8,7 10 ⁻³	3,5 10 ⁻⁶	3,5 10 ⁻⁶	47,5	3,6 10 ⁻³
Diamine	HCl (ajout initial)	5,3 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁶	2,0 10 ⁻⁶	82,1	1,9 10 ⁻³
	NaCl	5,3 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁶	1,8 10 ⁻⁶	81,7	1,1 10 ⁻³
	KBr	5,2 10 ⁻³	2,0 10 ⁻⁶	2,0 10 ⁻⁶	83,4	8,1 10 ⁻⁴

Tableau 6. CMC, pente des isothermes d'adsorption, concentrations surfaciques et surface occupée par molécule de tensioactif à l'interface pour les solutions aqueuses de tensioactif avec et sans électrolyte ajouté.

1.1.4 Interprétation des résultats

La valeur de Γ pour le TTAB en solution en présence d'un excès d'ions Cl⁻ ou OH⁻ est divisée par deux par rapport à celle obtenue pour le TTAB seul. La diminution des pentes peut être interprétée par la diminution de la présence des ions Br⁻ au sein de la couche interfaciale due à la présence des ions Cl⁻ ou OH⁻ qui vont prendre leur place. Dans le cas où ces anions sont en excès par rapport aux ions Br⁻, ces derniers sont totalement substitués par les autres contre ions [87], ainsi $\Gamma_{Br^-} = 0$ et $\Gamma = \Gamma_{s+}$. Au final, les concentrations en tensioactif Γ_{s+} à l'interface restent approximativement les mêmes en présence ou non des ions Cl⁻ ou OH⁻. Cependant, en présence d'un excès de contre ions Br⁻, la concentration interfaciale en TTAB Γ_{s+} augmente. Les ions Br⁻ favorisent une adsorption supplémentaire de tensioactif à l'interface eau/air. Ceci s'explique par une meilleure affinité des ions bromure avec la couche interfaciale que les ions chlorure ou hydroxyde. Les ions Br⁻ auraient une meilleure capacité à pénétrer le film interfaciale et donc à neutraliser la double couche électrique, les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires sont réduites ce qui favorise l'adsorption de molécules de tensioactif supplémentaires [87]. Un film interfacial plus compact est ainsi formé comme illustré sur la Figure 32. Les diminutions les moins marquées de la tension superficielle ($C < CMC$) et de la CMC sont observées en présence d'un excès d'ions hydroxydes. Les ions OH⁻ vont être liés moins fortement au tensioactif cationique que les ions halogénure. Ils ne vont donc pas promouvoir l'adsorption de molécules de tensioactifs supplémentaires.

Avec le tensioactif de type diamine les pentes des isothermes sont toujours mesurées avec un excès d'ions Cl⁻ puisque les solutions sont acidifiées à pH 2 avec du HCl pour activer la tête

polaire du tensioactif. Les pentes des isothermes sont donc les mêmes quel que soit l'électrolyte testé, l'adsorption du tensioactif à l'interface n'est pas affecté.

De façon générale, l'influence des électrolytes sur les propriétés interfaciales des tensioactifs est plus prononcée sur le TTAB que sur la diamine. Ceci peut s'expliquer par le fait que la diamine est déjà en présence d'un excès d'anions Cl^- provenant de l'acide chlorhydrique initialement ajouté. Cet excès en contre ions masque le possible effet des autres anions ajoutés. Cependant, on observe tout de même une diminution non négligeable de la CMC pour les deux tensioactifs avec l'ajout des électrolytes. Comme précédemment l'effet est plus marqué avec le contre ion Br^- qu'avec Cl^- lui-même plus marqué qu'avec OH^- . Cette succession est en accord avec la série de Hofmeister [88]. C'est Hofmeister qui le premier a observé l'effet spécifique des électrolytes sur les propriétés physico-chimiques d'un système, il a mis en évidence la dépendance de la solubilité de protéines avec le type d'électrolyte ajouté en solution [88]. Depuis, ces effets d'ions spécifiques ont largement été observés en biologie, biochimie et physico-chimie et sont nommés d'après cette découverte.

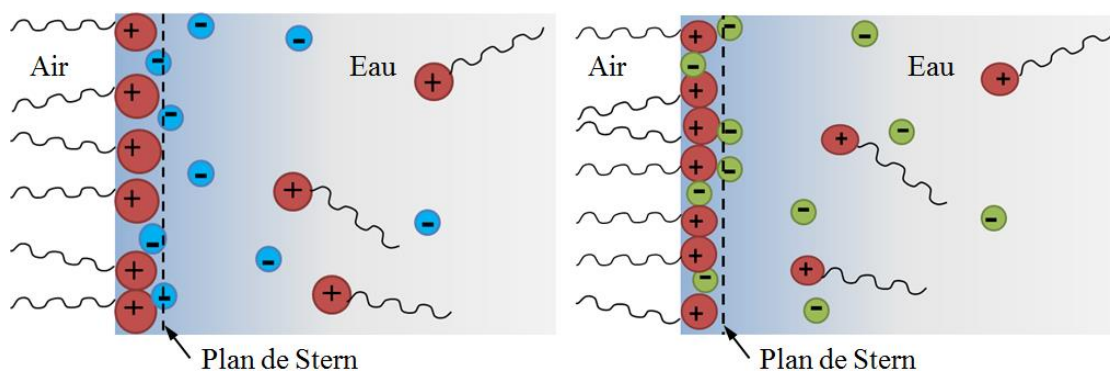


Figure 32. Schéma de la couche interfaciale à l'interface air/eau avec un tensioactif cationique et en présence d'un excès d'ions faiblement polarisables (gauche) et fortement polarisables (droite). Adapté de [87].

L'effet spécifique des différents anions sur les propriétés interfaciales à l'interface air/eau peut être interprété par leur différence de polarisabilité [89], [90]. La polarisabilité reflète le déplacement dynamique entre le noyau positif et le nuage électronique négatif qui peut se produire au sein d'un atome, d'un ion ou d'une molécule, en réponse à un champ électrique. Elle dépend essentiellement de la configuration électronique des entités chimiques et, donc, est spécifique à chaque espèce. Les anions fortement polarisables comme Br^- ont une activité de surface plus importante que les anions plus faiblement polarisables, et la tendance suit

l'ordre : $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$. Le Tableau 7 regroupe les valeurs de polarisabilité en solution aqueuse des espèces étudiées selon Kunz et al. [90].

Anion	Polarisabilité en solution (Å^3)
Br^-	4,85-5,06
Cl^-	3,42-3,76
OH^-	1,84-2,25

Tableau 7. Polarisabilité des anions étudiés en solution selon Kunz *et al.* [90].

Avec les résultats obtenus sur une interface modèle eau-air, on observe que le film interfacial de tensioactif est plus dense avec les anions Br^- qu'avec les anions OH^- . On pourrait donc s'attendre à ce que les émulsions soient moins stables vis-à-vis de la coalescence en présence d'un excès d'ions OH^- qu'en présence d'un excès d'anions Br^- qui va favoriser la formation d'une couche plus dense et plus compacte de tensioactifs qui pourrait être plus difficile à rompre. Cependant la rupture du film dépend aussi de la courbure de l'interface et il est donc difficile de conclure, à ce stade, sur la stabilité.

En ce qui concerne l'influence du pH sur les propriétés interfaciales du tensioactif de type diamine, l'augmentation de la tension superficielle au-dessus de pH 10,5 peut être interprétée comme étant liée à la déprotonation des fonctions ammonium de la tête polaire. Effectivement, avec des valeurs de pKa aux alentours de 7,5 et 10,3 [91] pour les fonctions ammoniums du tensioactif de type diamine, ces fonctions sont déprotonées entre pH 10,5 et 12, la molécule est moins tensioactive et moins soluble dans l'eau. Cette interprétation est corroborée avec l'augmentation de la tension superficielle dans cette gamme de pH. Les tensioactifs ioniques étant généralement considérés comme de meilleurs stabilisants d'émulsions à cause des répulsions électrostatiques qu'ils génèrent entre gouttes, de plus le tensioactif ayant tendance à précipiter avec l'augmentation du pH, on s'attend donc à une diminution de la stabilité des émulsions à pH basique.

2. Les huiles modèles et les additifs

2.1 Les huiles modèles

Des huiles modèles ont été utilisées pour formuler des émulsions modèles avec les deux tensioactifs étudiés et comparer leur comportement à celui des émulsions de bitume dans des conditions équivalentes.

Dans le cas des émulsions stabilisées par le TTAB, deux huiles de silicone (Sigma-Aldrich) de différentes viscosités ont été utilisées dans le but d'évaluer l'impact de la viscosité de la phase dispersée sur les mécanismes de déstabilisation des émulsions. Une huile de faible viscosité (BV) et l'autre de viscosité plus élevée (HV), se rapprochant de la viscosité du bitume à 60°C, ont été choisies (Tableau 8). Les huiles de silicone ont la particularité d'avoir une faible dépendance de leurs propriétés rhéologiques vis-à-vis de la température contrairement aux bitumes. Ainsi la viscosité des huiles de silicone varie peu avec la température. Les émulsions formulées avec la diamine et les huiles de silicone ayant une mauvaise stabilité, de l'hexadécane (Sigma-Aldrich) a été utilisée comme huile modèle dans ce second cas. Le Tableau 8 présente différentes données physico-chimique des huiles modèles choisies.

	Silicone faible viscosité	Silicone haute viscosité	Hexadécane
Nom chimique	polydiméthylsiloxane	polydiméthylsiloxane	hexadécane
Formule chimique	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$	$(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-)_n$	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$
Viscosité à 25°C (mPa.s)	339	97 000	3
Densité (g/cm³)	0,97	0,97	0,77

Tableau 8. Données physico-chimiques des huiles modèles.

2.2 Les additifs

Différents additifs ont été utilisés pour modifier la composition du bitume et ses propriétés afin d'en observer les conséquences sur la déstabilisation des émulsions de bitume ; un fluxant, Greenflux SD (Total), une paraffine (Sigma-Aldrich) et un mélange d'acides naphthéniques (AN) (Sigma-Aldrich).

Les fluxants sont des additifs composés généralement d'un mélange de coupes pétrolières qui permettent de réduire la viscosité du bitume. Ils sont utilisés dans l'industrie routière pour faciliter la maniabilité du mélange granulaire à l'émulsion de bitume lors de l'étape de mise en œuvre et de compactage. Dans les formulations traditionnelles de bitume fluxé, un dosage d'environ 3% de fluxant (par rapport à la masse de bitume) peut être utilisé.

La paraffine choisie possède une température de fusion comprise entre 42 et 44°C selon le fournisseur. Une analyse calorimétrique différentielle de la paraffine a été réalisée selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 Paragraphe 2.2.2. Le thermogramme est présenté sur la Figure 33. Il présente l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température. On observe un pic endothermique principal de fusion qui est positionné à 40°C. Cette température est cohérente avec les données transmises par le fournisseur de la paraffine. Cependant on observe aussi un second pic d'amplitude plus faible à plus basse température (14°C), associé à une température de fusion plus basse qui pourrait donc correspondre à la présence de paraffines de plus petites tailles.

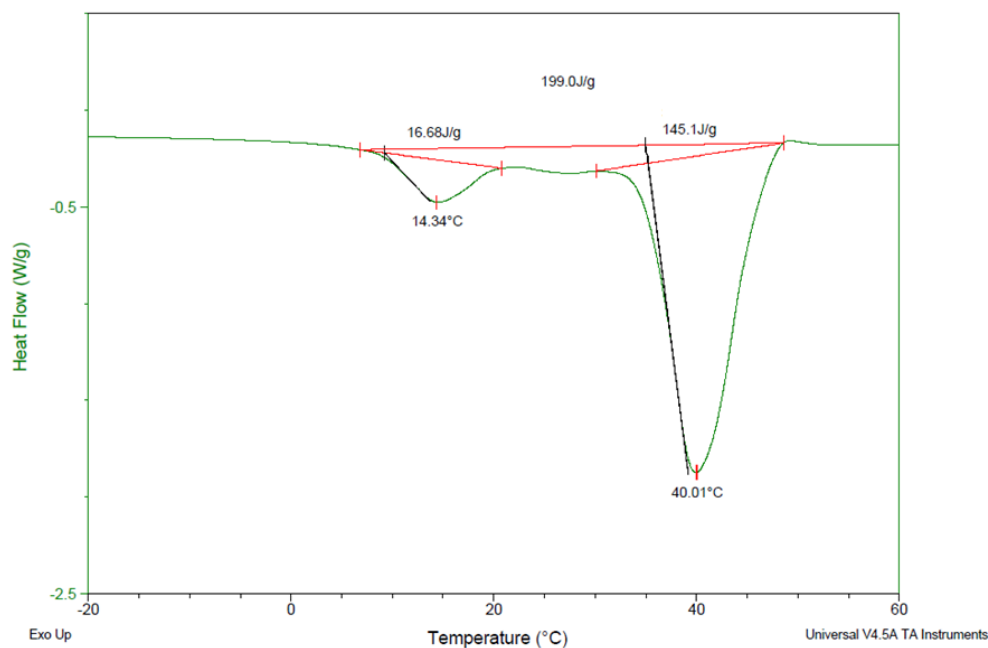


Figure 33. Thermogramme de la paraffine commerciale utilisée.

Le mélange d'acides naphthéniques utilisé est un dérivé de produit pétrolier, il est composé d'un mélange d'acides alkyl-cyclopentane-carboxyliques, l'indice d'acide est évalué à environ 230 mg KOH/g (mg de potasse/g d'acides naphthéniques) par le fournisseur. L'indice d'acide mesuré expérimentalement déterminé selon la norme NF T66-066 décrite dans le Chapitre 2 Paragraphe 2.2.3 est de 242 ± 3 mg KOH/g.

3. Les bitumes

Deux bitumes de différentes origines (non précisées par le fournisseur) ont été utilisés pour la fabrication des émulsions, un bitume paraffinique et un naphtéinique tous les deux de grade « mou » 160/220.

3.1 Caractérisation chimique des bitumes étudiés

Les deux bitumes utilisés ont été caractérisés par l'analyse des fractions SARA, leur indice d'acide ainsi que par une analyse calorimétrique différentielle. Ces différentes méthodes de caractérisation permettent d'obtenir des informations sur la composition chimique des bitumes qui pourront par la suite contribuer à l'interprétation des résultats obtenus sur la déstabilisation des émulsions.

3.1.1 Fractions SARA et Indice d'acide

Les bitumes ont été caractérisés par la méthode de séparation SAR-AD [78], [79] développée par le Western Research Institute. Les asphaltènes sont donc subdivisés en trois fractions en fonction de leur solubilité dans les trois solvants, cyclohexane (CyC₆), toluène et méthylène/méthanol (MeOH) de polarité croissante. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 9.

Bitume	Matènes (%)				Asphaltènes (%)			
	saturés	Naphtènes saturés	Aromatiques	Résines	CyC ₆	Toluène	MeOH	Total
Paraffinique	9,5	8,6	60,0	12,4	1,1	7,9	0,4	9,4
Naphténique	17,1	9,3	44,7	13,9	1,7	12,3	0,8	14,8

Tableau 9. Résultat de l'analyse SAR-AD sur les bitumes étudiés.

L'indice d'acide des bitumes a aussi été déterminé (Tableau 10), les bitumes naphtéiniques sont réputés pour leur indice d'acide élevé par rapport aux bitumes paraffiniques. L'indice d'acide du bitume paraffinique étudié est très faible (0,3 mg KOH/g), le bitume possède très peu de fonctions acides alors que le bitume naphtéinique présente un indice d'acide de 4,3 mg KOH/g (Tableau 10).

Bitume	Indice d'acide (mg de KOH/g de bitume)
Paraffinique	0,3 ± 0,1
Naphténique	4,3 ± 0,4

Tableau 10. Valeurs d'indice d'acide des bitumes étudiés.

3.1.2 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrique différentielle a permis de déterminer pour les deux bitumes leur température de transition vitreuse T_g ainsi que le pourcentage de fractions cristallisables X_c en appliquant la méthode décrite dans le Chapitre 2 Paragraphe 2.2.2. Le Tableau 11 regroupe ces données (T_g , et X_c) ainsi que les températures de début de fusion T_{df} , de fin de fusion T_{ff} des fractions cristallisables des bitumes. La T_g des deux bitumes est très proche, elle se situe à environ -25°C . Contrairement au bitume naphténique, le bitume paraffinique possède des fractions cristallisables que nous avons évaluées à 2,6%. Sur le thermogramme du bitume naphténique le pic endothermique correspondant à la fusion des composés cristallins n'apparaît pas, ce qui signifie qu'il ne contient pas de fractions cristallisables.

Bitume	T_g ($^\circ\text{C}$)	X_c (%)	T_{df} ($^\circ\text{C}$)	T_{ff} ($^\circ\text{C}$)
Paraffinique	-24,4±1,2	2,5±0,1	5,0±0,2	80,5±0,7
Naphténique	-25,4±0,8	0	-	-

Tableau 11. T_g , X_c , T_{df} , T_f et T_c des bitumes paraffinique et naphténique étudiés.

Le pourcentage de X_c dans le bitume paraffinique en fonction de la température a aussi été déterminé en mesurant l'aire restante sous le pic aux différentes températures, il est représenté sur la Figure 34. La teneur en fractions cristallisables diminue avec l'augmentation de la température. A 5°C , les fractions sont intactes alors qu'à 80°C , elles ont été fondues. A titre d'informations, il reste encore 65% des fractions à 25°C (ce qui correspond à un taux de fractions cristallisables de 1,55% à 25°C).

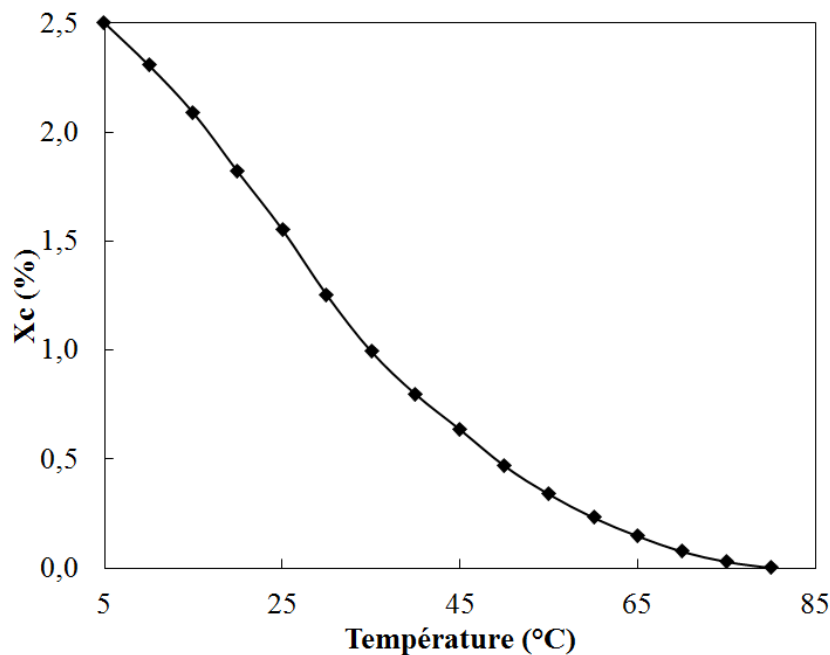


Figure 34. Pourcentage de X_C restante dans le bitume paraffinique en fonction de la température.

3.2 Caractérisation rhéologique des bitumes étudiés

Le bitume est un matériau viscoélastique dont les propriétés évoluent avec la température. Pour la fabrication d'un enrobé, il doit répondre à plusieurs critères concernant ses propriétés rhéologiques. Premièrement, il doit être suffisamment fluide à haute température (160°C) pour pouvoir mouiller les granulats et se déformer pour prendre la forme d'un film mince et les enrober lors de l'étape de fabrication. Ensuite, le bitume doit devenir assez rigide aux températures de service pour limiter les phénomènes de fluage et d'orniérage. Enfin, il doit rester suffisamment mou aux températures les plus faibles (jusqu'à -20°C dans certaines régions) pour relaxer les contraintes et résister à la fissuration. Toutes ces propriétés sont assez ambivalentes et difficiles à concilier pour un même matériau.

3.2.1 Classification par grade des bitumes

Pour classer les bitumes deux tests normalisés sont généralement utilisés :

- La pénétrabilité NF EN 1426 [92] : ce test mesure la profondeur à laquelle une aiguille normalisée va s'enfoncer dans un bitume à 25°C, et avec une charge de 100 g appliquée à l'aiguille pendant 5 secondes. La pénétrabilité est exprimée en dixième de millimètre. Ainsi, plus la pénétrabilité est élevée plus le bitume est mou.

- La température bille-anneau (TBA) NF EN 1427 [93] : ce test met en évidence une température de ramollissement du bitume. C'est la température à laquelle une bille en acier (3,5 g et 9,5 mm de diamètre) s'enfonce de 25 mm dans un disque de bitume chauffé dans un bain marie avec une rampe de 5°C/min.

Le Tableau 12 présente les différents grades de bitume et les gammes de valeurs de pénétrabilité et TBA correspondantes.

Grade	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220	250/330
Pénétrabilité 25°C (1/10 mm)	20-30	30-45	35-50	40-60	50-70	70-100	100-150	160-220	250-330
Température bille-anneau (°C)	55-63	52-60	50-58	48-56	46-54	43-51	39-47	35-43	30-38

Tableau 12. Classement des bitumes selon leur grade.

Le Tableau 13 donne les valeurs de pénétrabilité et de TBA pour les deux bitumes utilisés dans cette étude. Les deux bitumes sont de grade équivalent, 160/220, avec une TBA aux alentours de 40°C.

Bitumen	Pénétrabilité (1/10 mm)	TBA (°C)
Paraffinique	170 ± 1	40.6 ± 0.1
Naphténique	178 ± 2	38.6 ± 0.3

Tableau 13. Pénétrabilité et température bille-anneau des bitumes étudiés.

Ces essais permettent d'avoir une première information technique sur la consistance du bitume et son comportement en température, cependant, ils ne donnent pas d'informations sur les propriétés rhéologiques intrinsèques du bitume.

3.2.2 Essais rhéologiques

Afin de comprendre plus précisément le comportement rhéologique du bitume et des émulsions de bitume, des essais rhéologiques ont été effectués avec un rhéomètre Kinexus de Malvern. Le comportement des bitumes a été étudié sous contrainte imposée à différentes températures et fréquences. Le bitume est un matériau viscoélastique, il possède à la fois des propriétés visqueuses et élastiques qui varient en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation. Le comportement rhéologique des bitumes est en général étudié sous

sollicitation sinusoïdale aux petites déformations permettant d'accéder aux valeurs de module complexe du matériau.

A fréquence élevée ou à basse température, le bitume a un comportement élastique dominant alors qu'à température élevée (ou fréquence faible) il se comporte essentiellement comme un liquide visqueux ce qui se traduit rhéologiquement par un angle de phase proche de 90° . A des températures et des fréquences intermédiaires, le bitume présente un comportement hybride viscoélastique.

Expérimentalement, dans un premier temps le domaine linéaire de déformation doit être déterminé. Le régime linéaire correspond au domaine où la déformation est suffisamment faible pour ne pas engendrer de modification de la structure de l'échantillon. On détermine donc γ_{LD} qui est la limite du domaine linéaire, correspondant à la déformation maximale que le matériau peut supporter sans que sa structure en soit affectée. Pour des valeurs supérieures à γ_{LD} , il n'y a plus de relation de linéarité entre la contrainte et la déformation, et les modules élastique et visqueux deviennent dépendants de l'amplitude de la déformation.

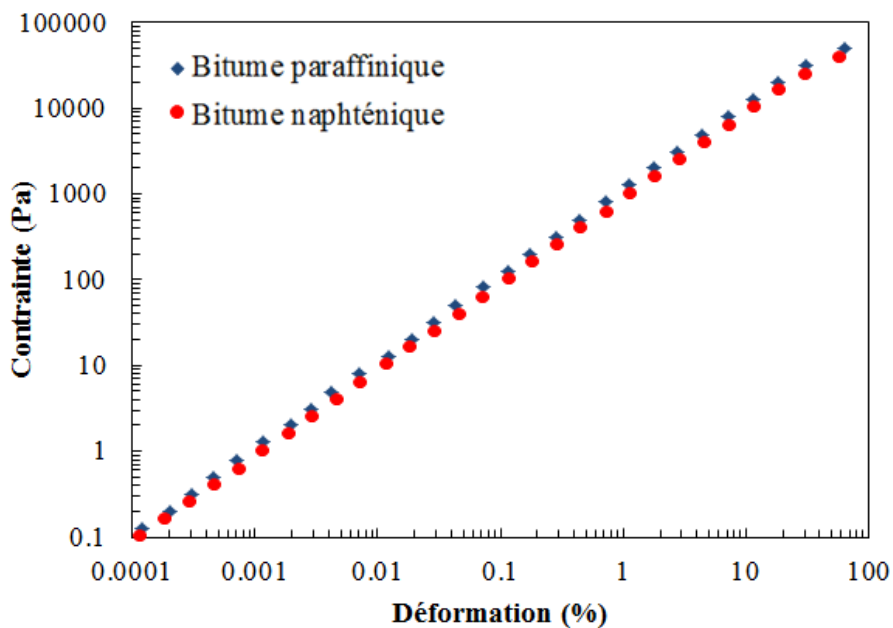


Figure 35. Représentation de la contrainte en fonction de la déformation pour les bitumes paraffinique et naphthénique à 1Hz et 25°C.

Comme le rhéomètre fonctionne en contrainte imposée, un balayage en contrainte est appliqué dans une gamme allant de 10^{-1} Pa jusqu'à 10^5 Pa. La Figure 35 représente la contrainte en fonction de la déformation pour les bitumes paraffinique et naphthénique étudiés, à 25°C et 1Hz, on observe bien une relation de linéarité jusqu'à environ 20% en déformation, au-delà il

y a une légère déviation des valeurs. En fonction de la température et de la fréquence d'essai γ_{LD} peut varier, d'une manière générale, pour les bitumes, les domaines de linéarité sont plus réduits à faible température et à basse fréquence.

Les essais de caractérisations rhéologiques des bitumes ont tous été réalisés dans le domaine de déformation linéaire. La Figure 36 présente le comportement rhéologie des deux bitumes dans l'espace de Black. Cette représentation permet de tracer l'évolution de l'angle de phase en fonction de la norme du module complexe pour chaque couple fréquence/température testé. Ici, la température varie de 0°C à 70°C avec un incrément de 10°C entre chaque isotherme et un balayage en fréquence de 1 Hz à 30 Hz pour chaque température testée.

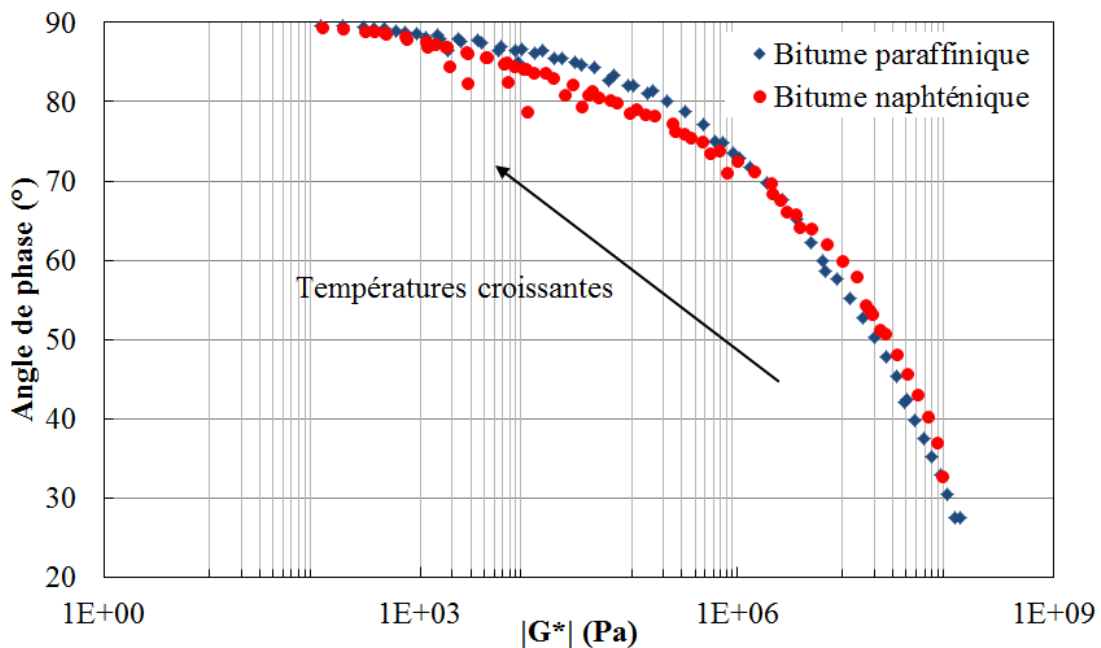


Figure 36. Courbes de Black des bitumes paraffinique et naphthénique.

L'évolution des modules élastique et visqueux ainsi que de l'angle de phase ont aussi été représentés en fonction de la température pour les deux bitumes (Figure 37). Comme cela a été décrit précédemment, le comportement rhéologique du bitume s'approche de celui d'un liquide newtonien aux températures les plus élevées ce qui se traduit par un module G'' bien supérieur au module G' et un angle de phase approchant les 90°. Avec la diminution de la température les modules augmentent, l'angle de phase diminue et le comportement rhéologique du bitume devient plus élastique.

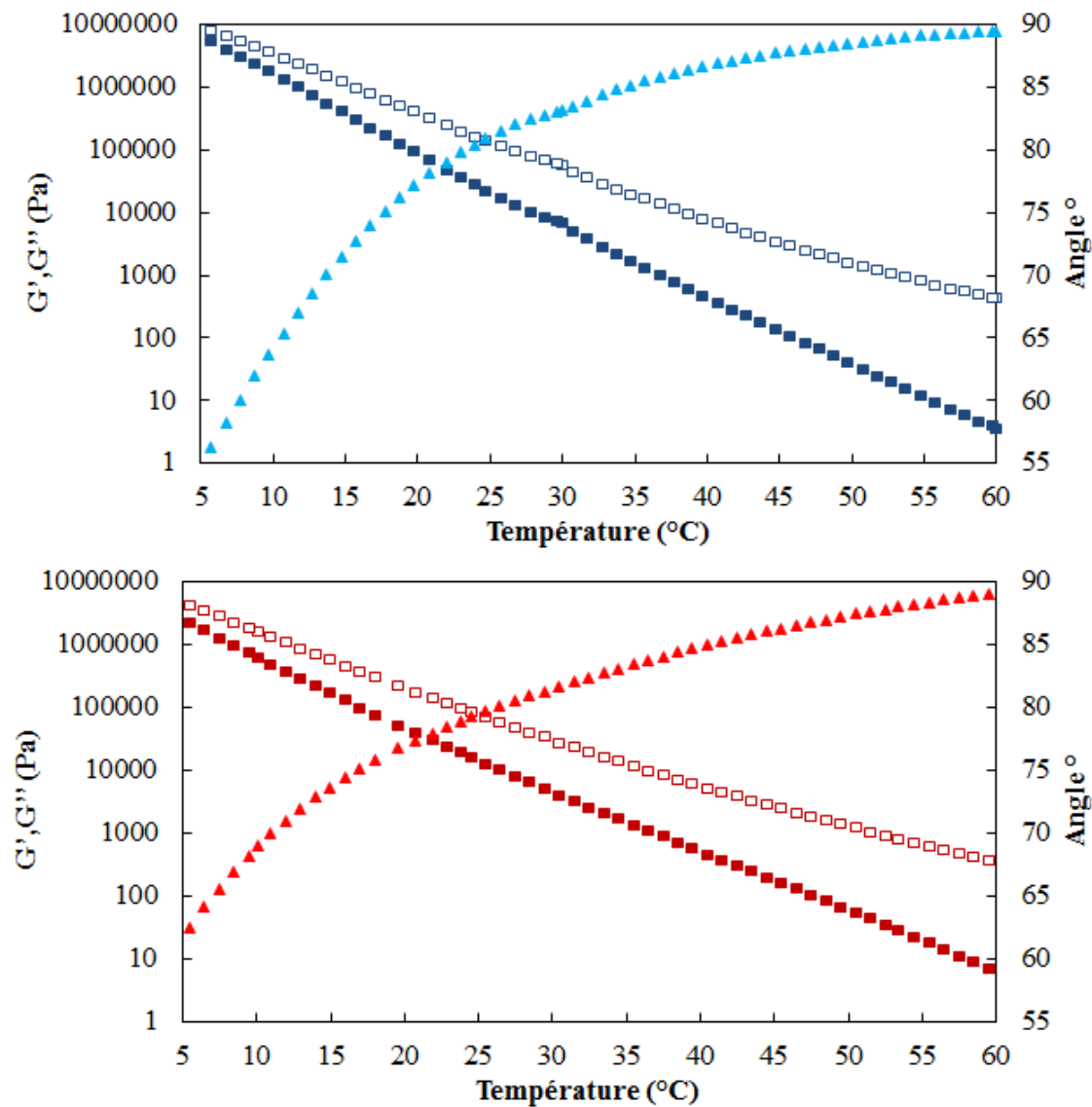


Figure 37. Evolution des modules G' (carrés vides) et G'' (carrés pleins) ainsi que de l'angle de phase (triangles) en fonction de la température pour le bitume paraffinique (en haut) et pour le bitume naphénique (en bas).

3.3 Les bitumes modifiés

Différents bitumes modifiés ou additivés ont été formulés à partir des deux bitumes étudiés précédemment. Ces nouveaux bitumes ont ensuite été utilisés pour la formulation d'émulsions, leur déstabilisation a été évaluée et comparée à celle des émulsions de bitume de référence formulées avec les bitumes paraffinique et naphénique purs.

Le Tableau 14 regroupe la formulation des différents bitumes additivés. Les bitumes formulés avec les additifs ont tous été préparés suivant le même protocole ; dans un premier temps le bitume à additiver est chauffé pendant 2,5 heures à l'étuve à 110°C, environ 1 Kg de bitume

est ensuite pesé dans un ballon préalablement placé à l'étuve à 110°C afin de maintenir la température du bitume. Puis la masse désirée d'additif est ajoutée en fonction du pourcentage massique visé. Le mélange est ensuite homogénéisé à l'aide d'une pale d'agitation pendant environ 20 min sur une plaque chauffante à 110°C.

Bitume	Additif	% massique d'additif dans le bitume
Paraffinique	Fluxant	5%
Naphténique	Paraffine 42-45°C	3%
Paraffinique	Acides naphténiques	1,7%
Paraffinique	Acides naphténiques	0,87%

Tableau 14. Formulation des bitumes additivés.

Des bitumes ont aussi été préparés par mélange du bitume paraffinique et du bitume naphténique à différentes fractions massiques : un bitume composé à 50:50 et un à 75:25 de bitume paraffinique/naphténique (paraf/napht). Le protocole de préparation de ces bitumes est similaire à celui utilisé pour l'additivation des bitumes ; les deux bitumes ont préalablement été chauffés à 110°C pendant 2,5 heures puis mélangés dans un ballon à l'aide d'une pale d'agitation pendant environ 20 min maintenu en température sur une plaque chauffante.

4. Les émulsions

4.1 Les émulsions formulées : caractérisation et formulation

Différentes émulsions ont été formulées pour étudier la déstabilisation des émulsions de bitume. Des émulsions ont été préparées avec les deux tensioactifs étudiés ainsi qu'avec les différents bitumes formulés et les huiles modèles. La composition, le $d_{4,3}$ (défini dans le Chapitre 2) ainsi que le pH de l'ensemble des émulsions formulées sont présentés dans le Tableau 15.

Emulsion	Huile	Teneur en liant (%)	Tensioactif et concentration dans la phase aqueuse	$d_{4,3}$ (μm)	pH
E _{1T}	Paraf	69%	TTAB 8,7 CMC	2,0	6,27
E _{2T}	Napht	69%	TTAB 8,7 CMC	4,6	4,72
E _{1D}	Paraf	67%	Diamine 17,8 CMC	2,6	2,17
E _{2D}	Napht	65%	Diamine 17,8 CMC	4,2	2,40
E _{1TF}	Paraf +5% de fluxant	68%	TTAB 8,7 CMC	2,8	6,13
E _{2TP}	Napht +3% de paraffine	65%	TTAB 8,7 CMC	3,4	4,71
E _{1TAN1}	Paraf +0,87% AN	65%	TTAB 8,7 CMC	3,3	4,60
E _{1TAN2}	Paraf +1,7% AN	70%	TTAB 8,7 CMC	4,1	4,21
E _{50/50T}	50:50 (paraf/napht)	65%	TTAB 8,7 CMC	3,5	4,90
E _{75/25T}	75:25 (paraf/napht)	65%	TTAB 8,7 CMC	3,3	5,30
E _{SBVT}	Silicone 339 mPa.s	90%	TTAB 31,6 CMC	6,6	5,63
E _{SBVT}	Silicone 339 mPa.s	90%	TTAB 7,7 CMC	9,1	6,17
E _{SHVT}	Silicone 97000 mPa.s	90%	TTAB 31,6 CMC	11,6	5,18
E _{HD}	Hexadécane	66%	Diamine 8,7 CMC	3,0	1,50

Tableau 15. Composition des émulsions formulés, $d_{4,3}$ et pH après fabrication.

Pour les émulsions stabilisées avec la diamine, la phase aqueuse a été préalablement acidifiée avec une solution d'acide chlorhydrique à 37%, la quantité en moles d'acide ajouté correspond à environ 3,3 fois la quantité de diamine, le pH final obtenu est de 1,43.

Les émulsions de bitume ainsi que l'émulsion d'hexadécane ont été préparées à des teneurs en liant comprises entre 65% et 70% et à des concentrations en tensioactif de 4 Kg/ton (0,4%)

d'émulsion afin de rester dans les conditions traditionnelles de fabrication industrielle. Pour les essais de déstabilisation macroscopique et les essais rhéologiques ces émulsions ont été diluées avec de la phase aqueuse afin d'atteindre des teneurs en huile/bitume de 58% (sans changer la composition de la phase continue).

Les émulsions de silicone ont été préparées avec un émulsificateur de Couette à une fraction massique en huile de 90%. Pour les expériences, les émulsions de silicone ont été diluées à 10% en masse d'huile. Pour chaque huile de silicone, deux émulsions ont été préparées afin qu'après dilution, la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse soit de 0,4 ou 0,1 CMC. Pour l'huile de silicone de faible viscosité (339 mPa.s) les deux émulsions ont directement été obtenues par dilution avec de l'eau distillée des deux émulsions concentrées fabriquées. Pour l'huile de silicone de forte viscosité (97 000 mPa.s), l'émulsion à 0,4 CMC a aussi été obtenue en diluant directement l'émulsion concentrée, et l'émulsion à 0,1 CMC a été obtenue en diluant et en centrifugeant l'émulsion concentrée et en remplaçant la phase aqueuse avec de l'eau distillée afin d'atteindre la concentration en tensioactif visée.

Les émulsions préparées sont restées stables pendant la durée de l'étude, des mesures de granulométrie laser ont été effectuées régulièrement afin de s'assurer de leur stabilité.

4.2 Caractérisation rhéologique

4.2.1 La rhéologie des émulsions : généralité

Le comportement rhéologique d'une émulsion va fortement dépendre de sa composition, de l'empilement et des interactions entre les gouttelettes et du comportement mécanique de l'interface.

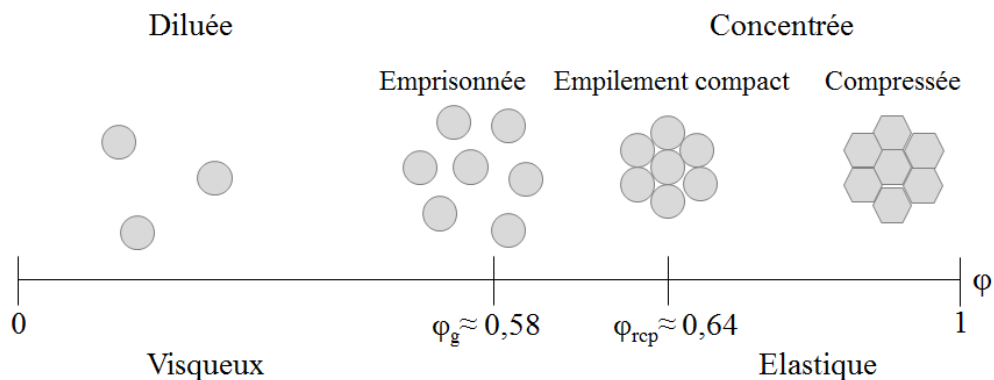


Figure 38. Représentation schématique de l'organisation des gouttelettes dans une émulsion en fonction de la fraction volumique. Adaptée de [94].

En contrôlant la fraction volumique en phase dispersée, ϕ , d'une émulsion, son comportement rhéologique peut être modifié. Le comportement d'une émulsion peut varier de celui d'un liquide visqueux à faibles fractions volumiques à un comportement solide élastique pour des fractions volumiques très élevées comme cela est illustré sur la Figure 38. En régime dilué à faible fraction volumique, les gouttelettes sont sphériques et sont sans interactions dans la phase continue. Lorsque ϕ approche la fraction volumique de transition vitreuse pour des sphères durs, $\phi_g=0,58$, les gouttelettes commencent à être « emprisonnées » par leurs voisines. A $\phi_{rcp}=0,64$, les gouttelettes sont organisées en empilement compact aléatoire (ou random close packing rcp en anglais), toutes les gouttelettes se touchent. Pour des fractions volumiques encore plus élevées les gouttelettes sont compressées et leur interface se déforme jusqu'à devenir pratiquement polyédrique lorsque la fraction volumique tend vers 1 [94].

La déformation des gouttes est due à la pression osmotique $\Pi(\phi)$, le travail produit par cette pression correspond à l'énergie stockée résultant de la création de surface supplémentaire dS due au changement de forme des gouttelettes (Equation 56).

$$-\Pi(\phi)dV = \gamma dS \quad (\text{Equation. 56})$$

Avec γ la tension interfaciale et V le volume d'émulsion.

L'énergie de surface stockée est la source d'élasticité du système, expérimentalement ceci est mis en évidence par la corrélation existant entre $\Pi(\phi)$ et le module élastique $G'(\phi)$: lorsque les deux grandeurs sont normalisées par (γ/R) les jeux de données se superposent [95], [96], comme le montre la Figure 39. G'_p correspond à la valeur moyenne de G' sur le plateau en fonction de la fréquence et G''_m correspond à la valeur minimale de G'' en fonction de la fréquence (voir Paragraphe 4.2.1.2). Ici les grandeurs sont exprimées en fonction de la fraction volumique effective ϕ_{eff} . La présence des répulsions électrostatiques empêche les interfaces des gouttelettes de se toucher, ainsi les gouttelettes possèdent un diamètre effectif plus important que leur taille réelle et, en conséquence, la fraction volumique correspondante, ϕ_{eff} , est plus importante que la fraction volumique réelle. La fraction volumique effective dépend donc de la longueur de Debye κ^{-1} et s'exprime de la façon suivante :

$$\phi_{eff} = \phi \left[1 + \left(\frac{\kappa^{-1}}{R} \right) \right]^3 \quad (\text{Equation. 57})$$

où κ^{-1} dépend de la force ionique I et R est le rayon des gouttelettes.

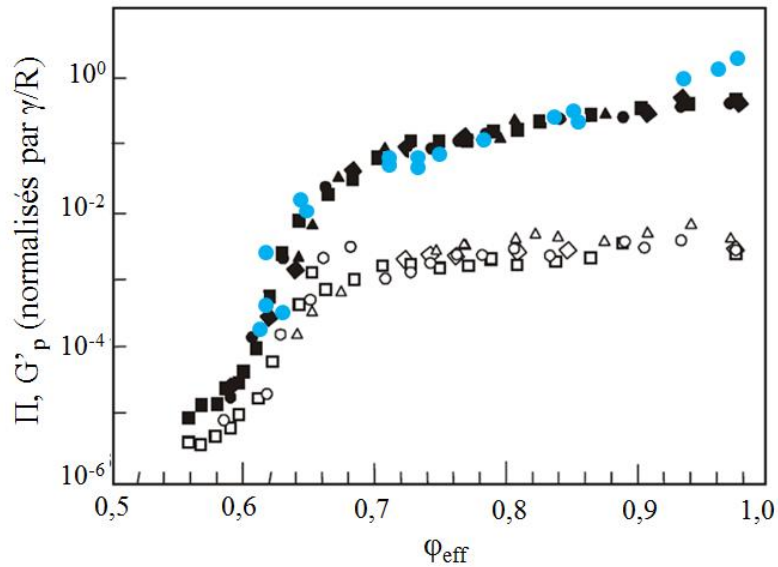


Figure 39. Evolution de G'_p (symboles pleins), G''_m (symboles vides) et Π (ronds bleus) en fonction de la fraction volumique effective. Adaptée de [96].

Les propriétés rhéologiques des émulsions monodisperses d'huiles de silicone stabilisées par un tensioactif anionique le sodium dodécyl sulfate (SDS) ont été étudiées par Mason *et al.* [94], [96], [97]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des comportements rhéologiques généraux des émulsions monodisperses qui sont présentés dans la suite de cette partie.

4.2.1.1 Evolution de G' et G'' en fonction de la déformation

La Figure 40 présente l'allure caractéristique des modules G' et G'' en fonction de la déformation à une pulsation de 1 rad/s pour différentes fractions volumiques effectives. On remarque que le domaine linéaire augmente avec l'accroissement de la fraction volumique en phase dispersée (φ_{eff}). Dans la gamme de φ_{eff} testées allant de 57 à 77%, G' est supérieur à G'' dans le domaine de déformation linéaire, ce qui reflète le caractère élastique dominant de l'émulsion. Avec l'augmentation de la déformation, le module élastique commence à diminuer alors que le module visqueux augmente, la limite du régime linéaire est atteinte. Le cisaillement entraîne une modification de la structure de l'échantillon. L'augmentation de G'' traduit l'accroissement des frottements entre les gouttes dus aux réarrangements. Pour des déformations encore plus grandes G' et G'' diminuent mais avec G'' supérieur à G' , l'émulsion a un comportement majoritairement visqueux qui s'explique par le glissement de

plans de gouttes les uns sur les autres ce qui a aussi pour effet de diminuer les frottements visqueux.

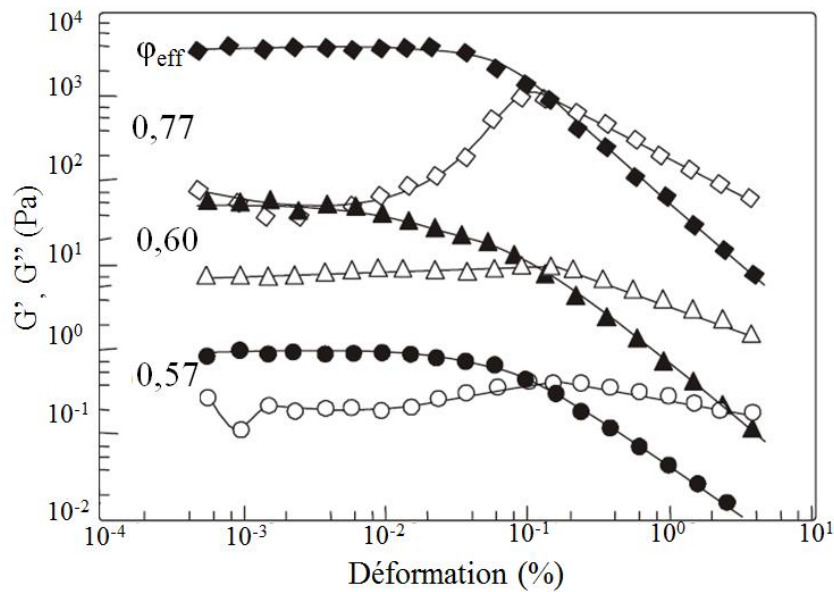


Figure 40. Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation pour une émulsion monodisperse d'huile de silicone dans l'eau stabilisée par du SDS avec $R=0,53 \mu\text{m}$ et à une pulsation de 1 rad/s . Adaptée de [96].

4.2.1.2 Evolution de G' et G'' en fonction de la fréquence

L'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence pour la même émulsion étudiée précédemment est représentée sur la Figure 41 pour différentes valeurs de ϕ_{eff} . L'étude a été réalisée dans le domaine de déformation linéaire (déformation de $5 \cdot 10^{-3} \%$). Sur l'ensemble des fractions volumiques testées, G' varie très peu avec la fréquence et plus ϕ_{eff} augmente plus G' est stable. Pour les valeurs de $\phi_{\text{eff}} < \phi_{\text{rec}}$ un plateau est observé pour G' sur une certaine gamme de fréquences intermédiaires, à basses fréquences le module G' diminue et à hautes fréquences il augmente. La valeur au niveau du plateau est notée G'_p . Le module visqueux présente quant à lui un minimum G''_m qui est plus prononcé pour les valeurs de ϕ_{eff} les plus faibles.

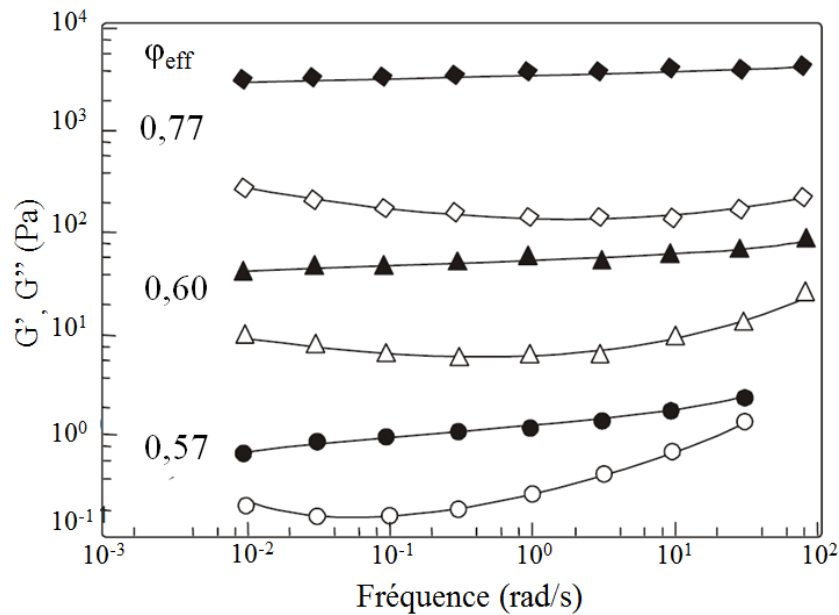


Figure 41. Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la fréquence pour une émulsion de silicone monodisperse ($R=0,53 \mu\text{m}$) stabilisée par du SDS à une déformation de 0,005 %. Adaptée de [96].

4.2.2 Caractérisation rhéologique des émulsions de bitume de référence

Les émulsions formulées avec les bitumes paraffinique et naphthénique purs et stabilisées avec le TTAB ou la diamine ont été caractérisées rhéologiquement. Pour les émulsions stabilisées par le TTAB les essais ont été réalisés à 25°C et à 40°C pour celles stabilisées avec la diamine, le tensioactif ayant une meilleure solubilité à cette température. Les mesures rhéologiques ont été réalisées ici avec la géométrie cône-plan (cf. Chapitre 2 Paragraphe 4.2).

4.2.2.1 Evolution de G' et G'' en fonction de la déformation et de la fréquence

La Figure 42 présente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation à 1 Hz pour les émulsions de bitume paraffinique et naphthénique à une fraction massique de 58% en bitume et stabilisées par la diamine ou le TTAB. Les valeurs des modules visqueux et élastique sont très proches les unes des autres ce qui correspond bien à la gamme de ϕ pour laquelle le comportement des émulsions passent d'un comportement majoritairement visqueux à un comportement majoritairement élastique.

La nature du bitume ne semble pas avoir d'influence significative, les valeurs des modules sont du même ordre de grandeur lorsque le tensioactif utilisé est le même. Cependant l'allure des courbes varie en fonction du tensioactif. Les modules sont plus élevés (de 10 Pa à 30 Pa) avec la diamine et le domaine de déformation linéaire s'arrête à 0,03%. Au contraire pour le

TTAB, les modules sont plus faibles (de 2 Pa à 10 Pa) et le domaine de déformation linéaire est plus étendu (0,1 %). Pour des tailles de gouttes identiques et à fraction volumique équivalente, cela reflète très probablement des interactions entre gouttes un peu différentes dans les deux cas. Masalova *et al.* [98] ont étudié la rhéologie d'émulsions concentrées stabilisées avec différents tensioactifs non ioniques possédant des chaînes hydrophobes et des têtes polaires différentes. Ils ont observé que la nature et la concentration du tensioactif ont une influence sur l'élasticité des émulsions. Ces phénomènes seraient dus à la présence des micelles dans la phase continue. Les caractéristiques des micelles et leur concentration varient en fonction du tensioactif utilisé ce qui pourrait expliquer les différences de comportement rhéologique observés.

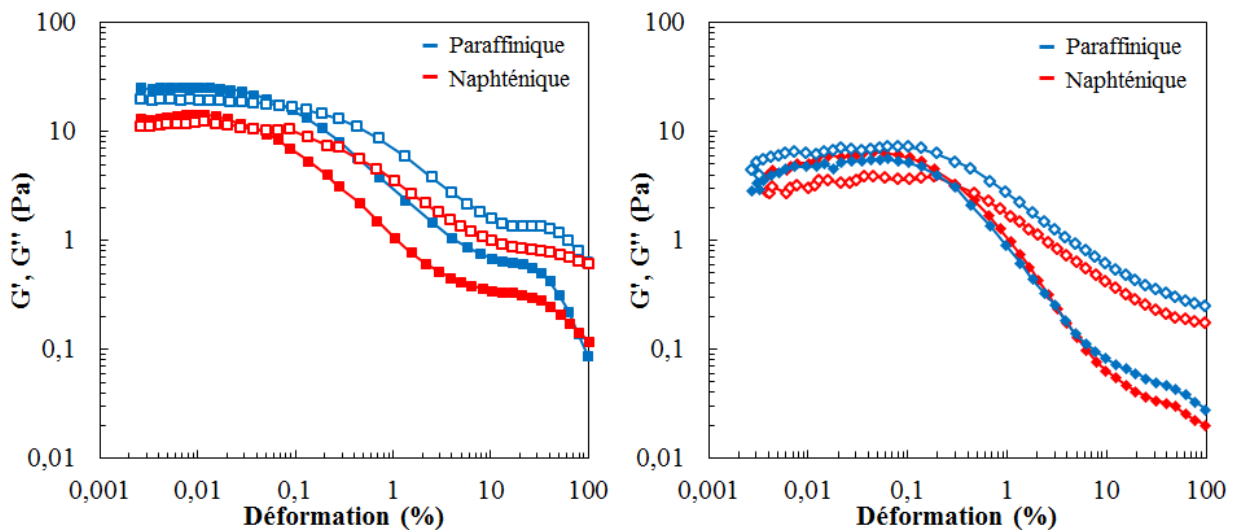


Figure 42. Evolution des modules G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation pour les émulsions de bitume paraffinique et naphénique stabilisées par la diamine (gauche) et par le TTAB (droite) à une fraction volumique en bitume de 58%.

Dans la suite de cette partie, seuls les résultats sur l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB sont présentés car toutes les émulsions de bitume de référence présentent des comportements rhéologiques comparables. De plus il s'agit du système qui a été majoritairement étudié pour le suivi de la déstabilisation des émulsions dans le rhéomètre. Les fractions volumiques effectives ont été calculées pour les différents échantillons d'émulsions testés.

Les fractions volumiques effectives ont été calculées à partir des fractions massiques, connaissant la densité du bitume qui est de 1,03 et en utilisant l'équation 57. La longueur de

Debye a été calculée en utilisant l'expression suivante $\kappa^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{I}}$ qui correspond au cas d'une solution aqueuse à 25°C en présence d'un électrolyte monovalent, ici le tensioactif TTAB. Le Tableau 16 regroupe les fractions massiques φ_m , les fractions volumiques φ et les fractions volumiques effectives φ_{eff} calculées pour les échantillons de E_{1T} testés. Les fractions volumiques et les fractions volumiques effectives restent très proches, il n'y a pas plus de 1% d'écart entre les valeurs.

φ_m	φ	φ_{eff}
0,69	0,67	0,67
0,67	0,65	0,66
0,65	0,63	0,63
0,58	0,56	0,57
0,30	0,29	0,29

Tableau 16. Fraction massiques φ_m , fractions volumiques φ et volumiques effectives φ_{eff} des échantillons de E_{1T} testés.

L'allure des modules G' et G'' en fonction de la déformation à 1 Hz et à différentes fractions volumiques effectives de phase dispersée pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB est présentée sur la Figure 43. Le comportement est similaire à celui présenté pour les émulsions de silicone stabilisées par des tensioactifs (Figure 40). Avec l'augmentation de φ_{eff} G' devient supérieur à G'' (à partir de $\varphi_{\text{eff}} = 0,63$) ce qui traduit le comportement élastique dominant dans le domaine de déformation linéaire. Avec l'augmentation de la déformation, G' diminue alors que G'' augmente et devient supérieur à G' pour les déformations les plus élevées comme pour les émulsions de silicone.

Des mesures de balayage en fréquence ont aussi été réalisées aux différentes fractions volumiques effectives étudiées précédemment, les résultats sont présentés sur la Figure 44. Plus φ_{eff} est élevée, moins les modules sont dépendants de la fréquence comme cela a été observé par Mason sur les émulsions d'huile de silicone stabilisées par le SDS.

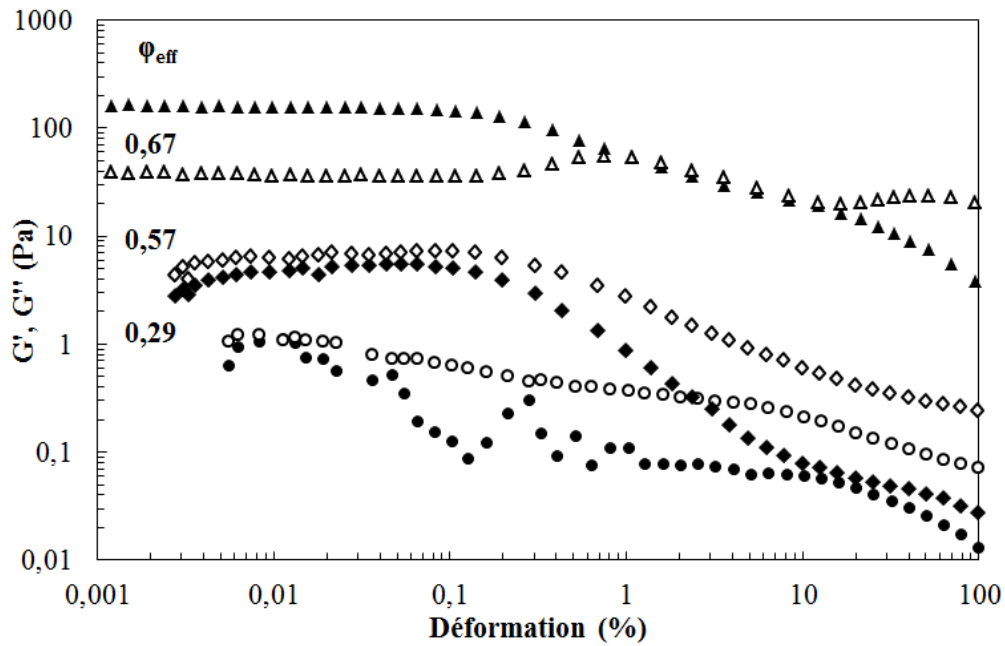


Figure 43. Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB à une fréquence de 1 Hz.

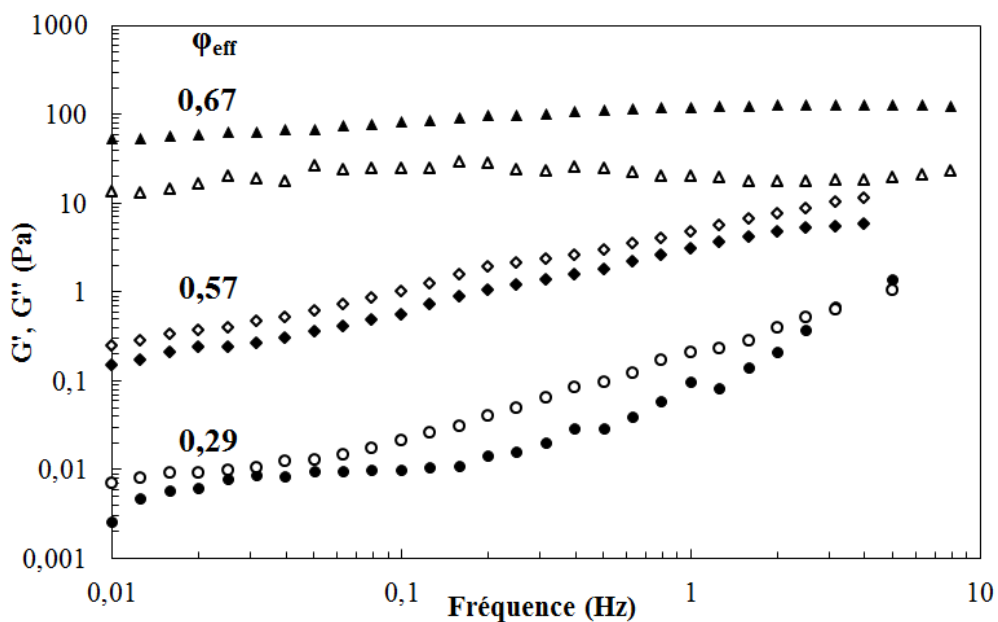


Figure 44. Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la fréquence pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB. La contrainte imposée est de 0,002 Pa afin de s'assurer de rester dans le domaine de déformation linéaire quelles que soient la fréquence et la fraction volumique effective.

Avec les mesures de G' en fonction de la fréquence, les valeurs de G'_p ont pu être déterminées dans le cas où ϕ_{eff} est supérieure à 57%, pour des valeurs inférieures il n'y a pas de plateau en G' . Les valeurs obtenues ont été normalisées par (γ/R) en prenant une tension interfaciale du bitume (γ) égale à 20 mN.m^{-1} [73], et $1 \mu\text{m}$ pour le rayon des gouttelettes (R) (Tableau 15). Les résultats ont été ensuite superposés à ceux de Mason *et al.* [96] et sont représentés sur la Figure 45. Une bonne corrélation est observée entre les résultats obtenus pour l'émulsion de bitume et ceux obtenus par Mason *et al.* dans le cas d'émulsions d'huiles de silicone. Ceci montre que les émulsions de bitume se comportent mécaniquement de façon identique à celle des émulsions composées d'huiles plus classiques.

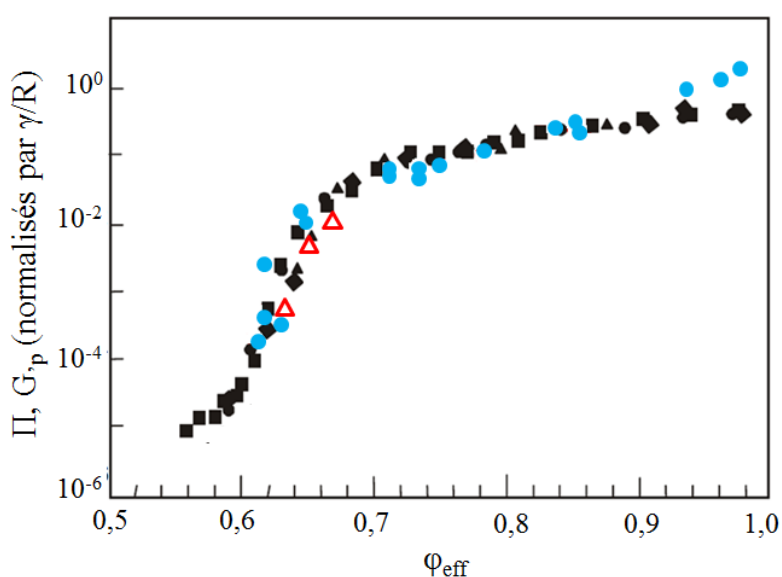


Figure 45. Comparaison des valeurs de G'_p (triangles rouges) obtenues pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB aux résultats obtenus par Mason [96], [97]. Adapté de [12].

4.2.2.2 Influence de la floculation sur les propriétés rhéologiques

L'influence de la floculation sur les propriétés rhéologiques de l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB a aussi été évaluée. Pour cela, des échantillons d'émulsion à une fraction massique de 58% en bitume et à différentes concentrations en NaCl ont été préparés et leur comportement rhéologique a été évalué. La Figure 46 présente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation, de l'émulsion aux différentes concentrations en NaCl : 0,03 M, 0,04 M et 0,05 M. Pour une concentration en NaCl égale à 0,03 M, les résultats sont les mêmes que pour l'émulsion sans ajout de sel (cf. Figure 42). Une augmentation des modules G' et G'' est observée avec l'augmentation de la concentration en

NaCl dans l'émulsion pour des concentrations supérieures à 0,03 M et à partir 0,04 M, le module élastique devient supérieur au module visqueux. La floculation des gouttelettes entraîne la formation d'un réseau de gouttelettes qui sont connectées. Cette organisation va permettre de transmettre la contrainte à travers tout l'échantillon. L'augmentation de l'élasticité reflète le stockage d'énergie par ce réseau qui résulte de deux contributions : la structure du réseau et la déformation des contacts entre les gouttelettes qui forment le réseau.

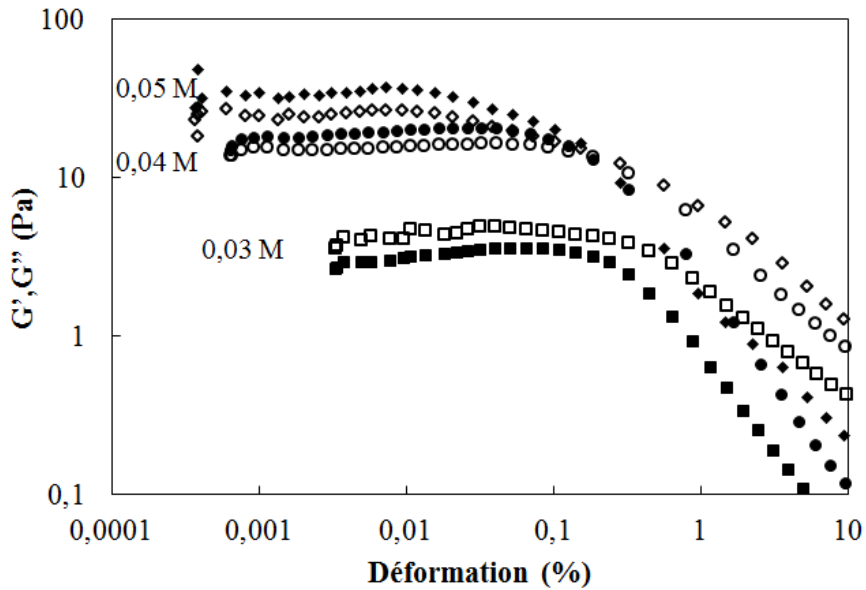


Figure 46. Evolution de G' (symboles pleins) et G'' (symboles vides) en fonction de la déformation pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB à une fraction massique de 58% en bitume à une fréquence de 1 Hz.

D'une manière générale le comportement rhéologique des émulsions de bitume reste très similaire à celui des émulsions d'huiles de silicone stabilisées par des tensioactifs, avec un comportement majoritairement élastique à haute fraction volumique et plutôt visqueux à faibles fractions volumiques. La nature du bitume ne semble pas affecter les propriétés rhéologiques de l'émulsion, en effet des comportements similaires sont observés pour les émulsions formulées avec le bitume naphthénique et paraffinique. Cependant le tensioactif a une influence sur les propriétés rhéologiques par ses effets sur les interactions entre gouttes.

Chapitre 4

Etude de la déstabilisation des émulsions
stabilisées par les tensioactifs cationiques

1. Influence des électrolytes sur la stabilité des émulsions

Pour simuler la libération d'espèces ioniques par les granulats dans la phase aqueuse, différentes solutions d'électrolytes ont été ajoutées aux émulsions cationiques de bitume ainsi qu'aux émulsions modèles d'hexadécane et d'huiles de silicone de différentes viscosités. L'objectif étant de déterminer l'impact de la nature du tensioactif, de la viscosité de l'huile et de sa composition sur le processus de déstabilisation des émulsions.

L'influence de la présence d'électrolytes sur la stabilité des émulsions a été étudiée en utilisant des solutions aqueuses de NaCl, KBr et NaOH concentrées à 5 M. Ces solutions ont été utilisées comme agents déstabilisants. Contrairement aux autres électrolytes, la solution de NaOH peut modifier le pH de l'émulsion. Afin d'évaluer l'influence des différents électrolytes sur la stabilité des émulsions, le protocole suivant a été mis en œuvre : des échantillons de 15 g ont été préparés par dilution des émulsions préalablement formulées, avec de la phase aqueuse (pour ne pas modifier la concentration en tensioactif dans l'émulsion) et les solutions mères d'électrolyte, de manière à atteindre la concentration en électrolyte et la fraction massique en phase dispersée visée. Le mélange est ensuite agité manuellement pendant quelques secondes. Enfin, la déstabilisation de l'émulsion est évaluée macroscopiquement et microscopiquement en fonction du temps.

Dans le cas des émulsions formulées avec des huiles de silicone, deux concentrations en tensioactif ont été fixées, 0,4 CMC et 0,1 CMC, les concentrations ont été choisies très faibles afin de faciliter la déstabilisation de ces émulsions, le film de tensioactif à l'interface eau/huile n'étant pas saturé. A une concentration de 0,1 CMC en tensioactif dans la phase aqueuse les cinétiques de déstabilisation sont accélérées et il est donc plus facile de comparer les effets des différents électrolytes.

1.1 Influence de NaCl et KBr

1.1.1 Emulsions stabilisées avec le tensioactif de type diamine

La stabilité des émulsions de bitume paraffinique et naphthénique ainsi que de l'émulsion modèle composée d'hexadécane et stabilisée avec le tensioactif de type diamine a été évaluée

par des observations microscopiques et par mesure de distribution de taille des gouttelettes par granulométrie laser.

Les distributions granulométriques initiales (sans électrolyte ajouté) et 24h après ajout de NaCl ou KBr des différentes émulsions (E_{1D} , E_{2D} et E_{HD}) sont présentées dans la Figure 47.

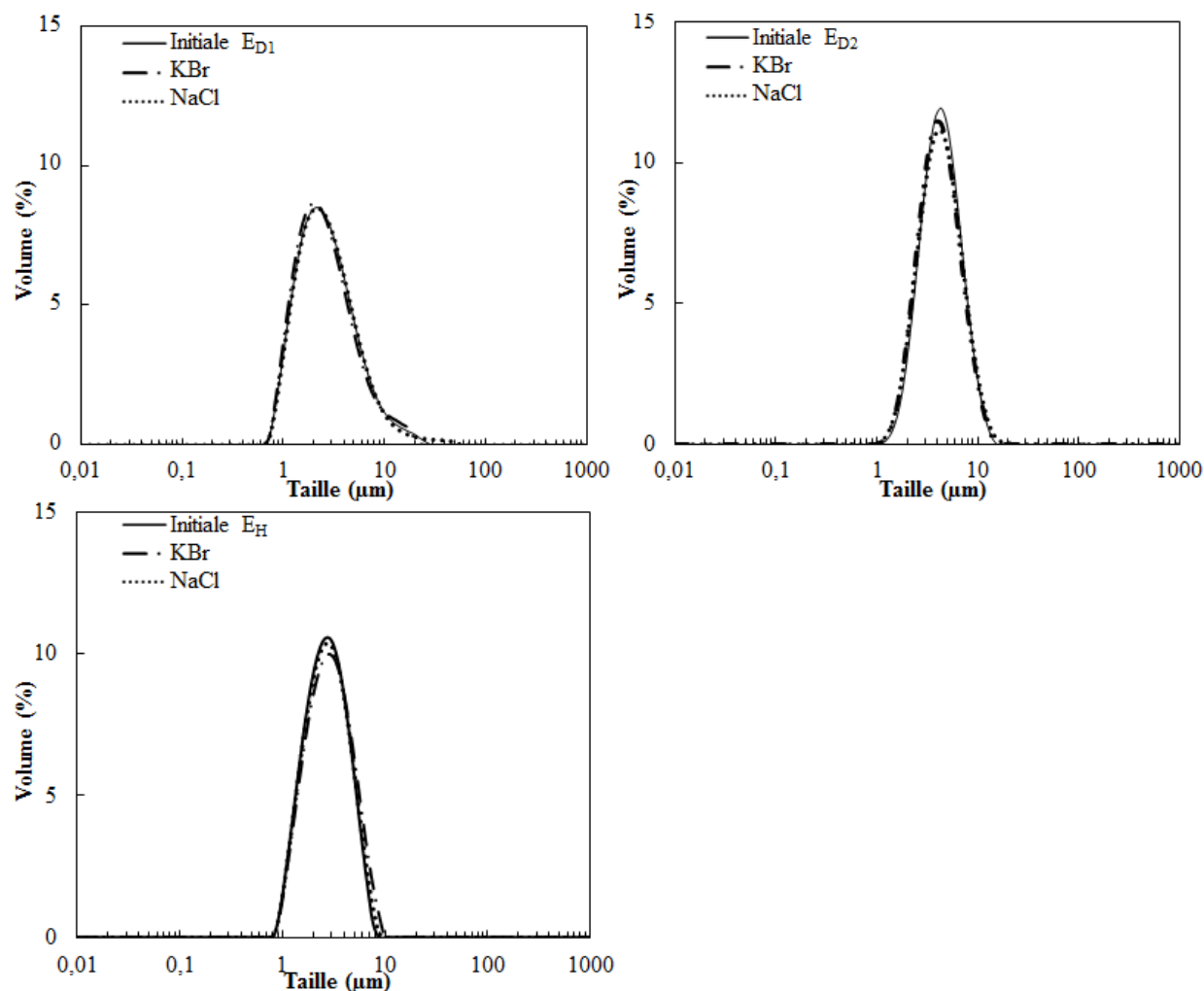


Figure 47. Profils de distribution granulométrique de E_{1D} , E_{2D} et E_{HD} avant l'ajout de KBr ou de NaCl (0,5 M) et 24h après additivation des émulsions.

La concentration en électrolyte dans les échantillons est de 0,5 M et la fraction massique en bitume après ajout est de 58%. Les échantillons d'émulsions sont ensuite fortement dilués dans la cellule de mesure lors de l'analyse granulométrique (cf. Chapitre 2 Paragraphe 2.1.2). Les distributions de taille des gouttelettes restent globalement constantes avant et après ajout d'électrolyte pour les trois émulsions étudiées, ce qui signifie qu'il n'y a pas de déstabilisation par coalescence engendrée par la présence de NaCl ou KBr à ces concentrations. Des

observations microscopiques ont aussi été réalisées (Figure 48). En présence des électrolytes, les gouttelettes de bitume flocculent pratiquement instantanément et forment des amas.

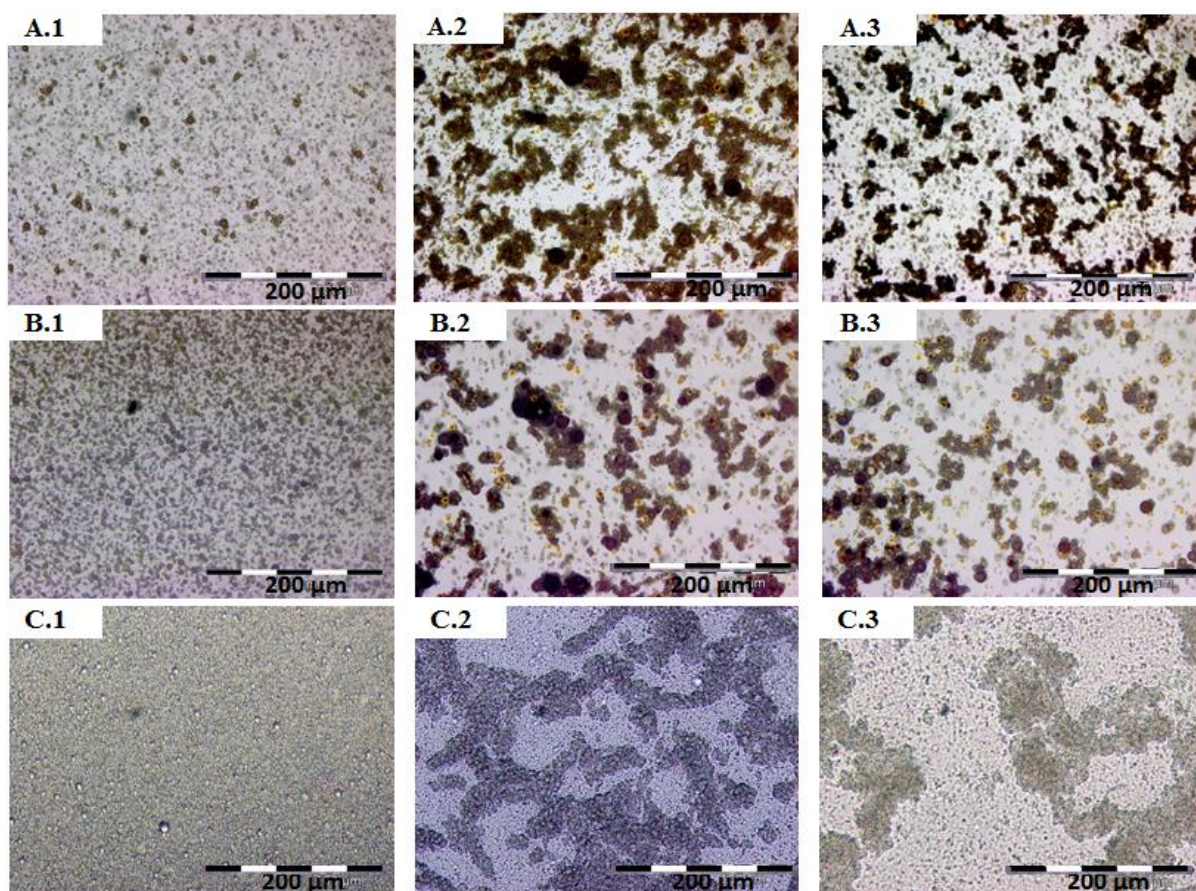


Figure 48. Images microscopiques des émulsions E_{1D} (A), E_{2D} (B) et E_{HD} (C) sans ajout d'électrolyte (A.1, B.1 et C.1) et en présence de KBr (0,5 M) (A.2, B.2 et C.2) ou de NaCl (0,5 M) (A.3, B.3 et C.3) pour une fraction massique en bitume de 10%.

1.1.2 Emulsions stabilisées avec le TTAB

La même démarche utilisée pour les émulsions stabilisées avec la diamine a été appliquée aux émulsions de bitume E_{1T} et E_{2T} et aux émulsions modèles d'huiles de silicone E_{SHVT} et E_{SBVT} stabilisées par du TTAB (0,4 CMC). Les distributions granulométriques sont représentées sur la Figure 49. Comme pour les émulsions stabilisées avec la diamine, la présence de KBr et NaCl n'influe pas la distribution de taille des gouttelettes.

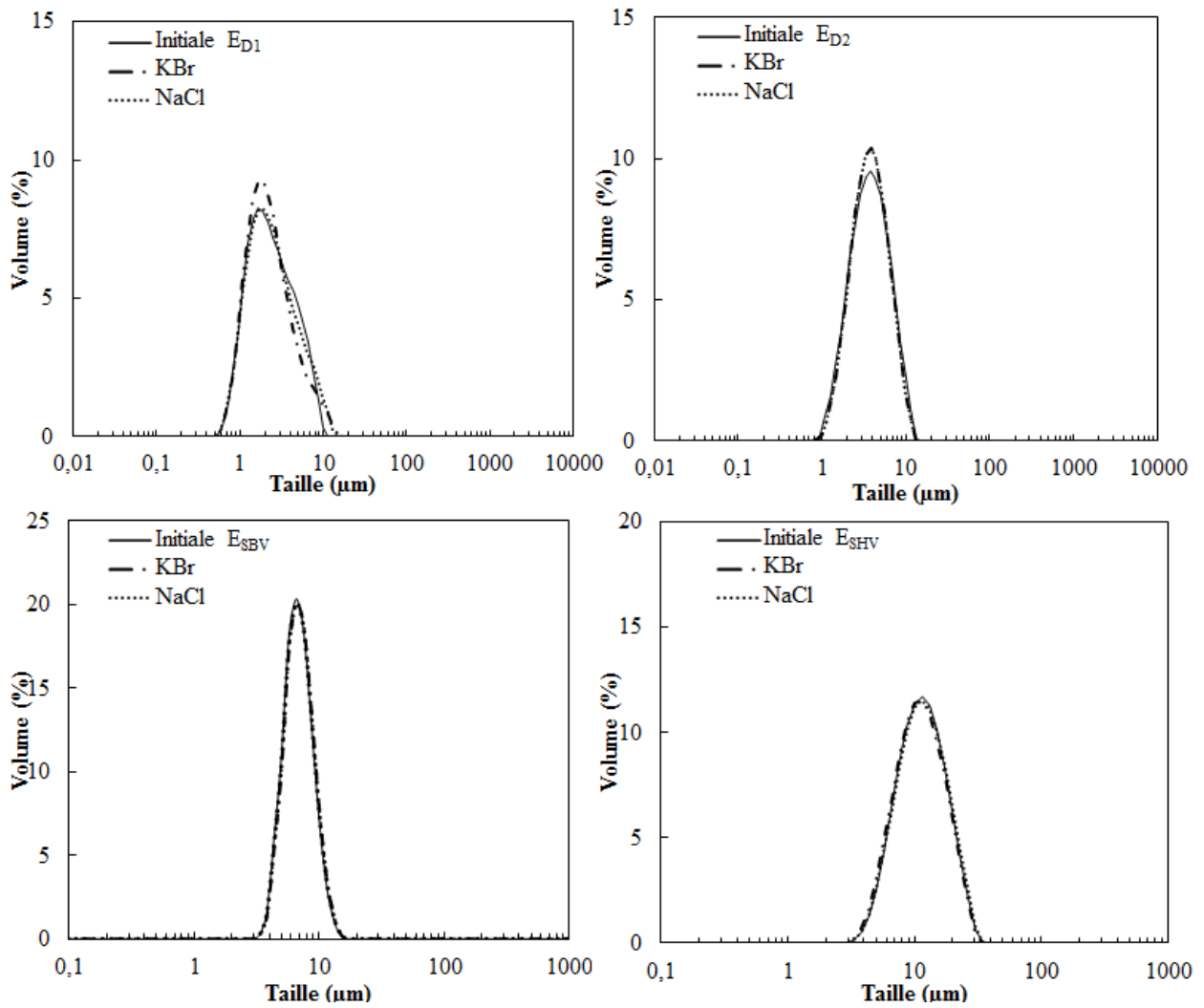


Figure 49. Profils de distribution granulométrique de E_{1T} , E_{2T} , E_{SBVT} et E_{SHVT} avec et sans ajout de KBr et NaCl (0,5 M) 24h après additivation des émulsions.

La Figure 50 regroupe les images de microscopie optique de ces émulsions avec et sans électrolyte. En présence des différents électrolytes, les observations microscopiques montrent une déstabilisation par floculation.

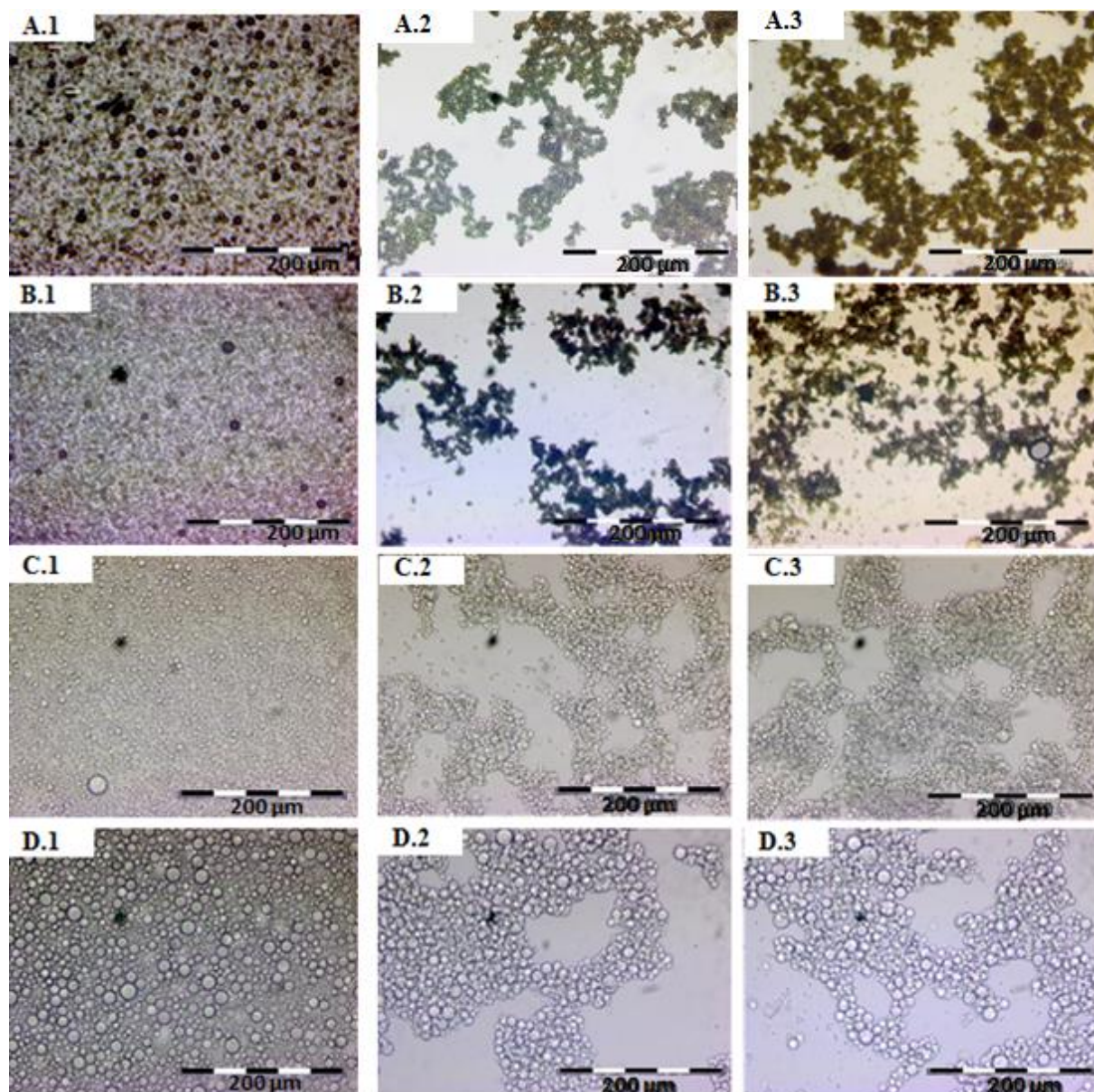


Figure 50. Images des émulsions E_{1T} (A), E_{2T} (B), E_{SBVT} (C) et E_{SHVT} (D) sans ajout d'électrolyte (A.1, B.1, C.1 et D.1) et en présence de KBr (0,5 M) (A.2, B.2, C.2 et D.2) et NaCl (0,5 M) (A.3, B.3, C.3 et D.3) à une fraction massique de bitume de 10%.

L'influence des électrolytes a aussi été testée sur les émulsions d'huiles de silicone à une concentration en TTAB plus faible dans la phase dispersée 0,1 CMC. A cette concentration en tensioactif les émulsions sont moins stables, il est donc plus facile d'observer les effets des différents électrolytes sur la stabilité des émulsions. La Figure 51 montre les distributions granulométriques de l'émulsion formulée avec l'huile de silicone de plus faible viscosité (égale à 339 mPa.s à température ambiante), E_{SBVT} , sans et avec ajout de NaCl ou de KBr pour un temps, après la préparation des échantillons, égal à 110 min. Il n'y a pas d'évolution significative de la distribution en taille des gouttelettes en présence de KBr. Cependant, en

présence de NaCl, une seconde population de gouttelettes d'huile apparaît aux alentours de 200 μm .

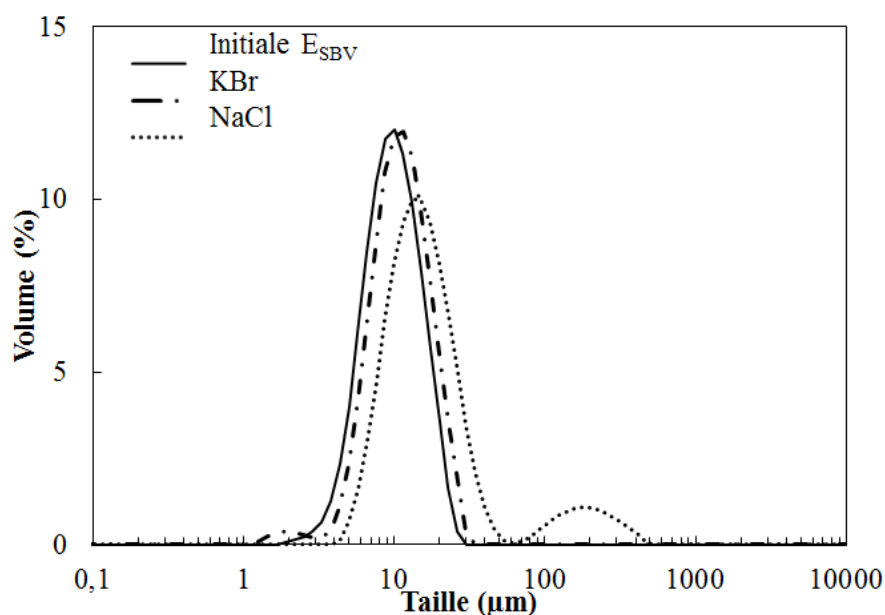


Figure 51. Profils de distribution granulométrique de E_{SBVT} à 0,1 CMC avec et sans ajout de KBr et NaCl (0,5 M) 110min après additivation des échantillons d'émulsion.

Dans le cas de l'émulsion E_{SHVT} , qui contient une huile visqueuse, les distributions granulométriques n'ont pas pu être réalisées car la déstabilisation de l'émulsion est trop importante et trop rapide pour que l'analyse soit effectuée quel que soit l'électrolyte testé. Néanmoins des observations microscopiques ont pu être réalisées sur les deux émulsions de silicone E_{SBVT} et E_{SHVT} (Figure 52). Comme attendu, la déstabilisation par coalescence est plus importante avec une plus faible concentration en tensioactif. Dans tous les cas, on observe de la floculation en présence des électrolytes et une déstabilisation par coalescence plus importante en présence de NaCl que de KBr.

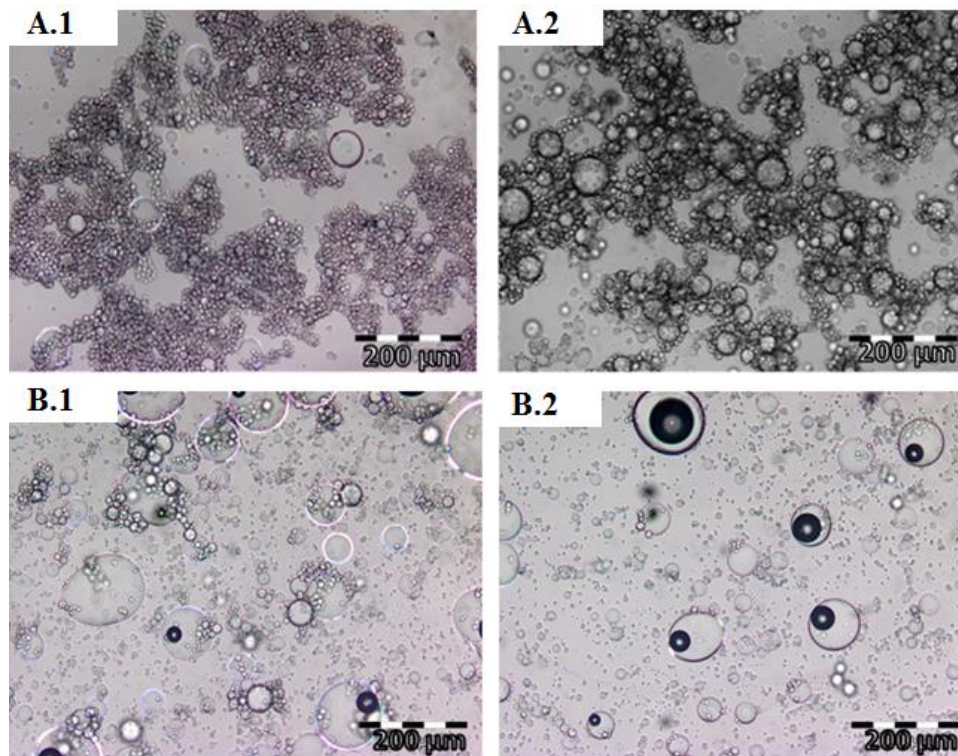


Figure 52. Images microscopiques des émulsions E_{SBVT} (A), E_{SHVT} (B), à 0,1 CMC en présence de KBr (0,5 M) (A.1 et B.1) et NaCl (0,5 M) (A.2 et B.2) 1h après ajout de l'électrolyte des échantillons.

1.2 Influence de NaOH

1.2.1 Emulsions stabilisées avec la diamine

Pour les émulsions stabilisées avec la diamine, l'ajout de NaOH provoque la déstabilisation des émulsions par coalescence avec l'augmentation du pH. L'évolution de la distribution granulométrique de l'émulsion modèle d'hexadécane E_{HD} à différents pH et 15 min après l'ajout de NaOH est présentée sur la Figure 53. Une seconde population de gouttelettes apparaît aux alentours de 100 μm à partir d'un pH égal à 3,3 et sa proportion augmente avec l'augmentation du pH au détriment de la population initiale centrée autour de 2 à 3 μm : la coalescence devient de plus en plus importante. D'un point de vue macroscopique, la séparation de phase totale est observée à partir de pH 10 pour toutes les émulsions stabilisées avec la diamine (Figure 54), en dessous de cette valeur, de la coalescence est observée mais il reste toujours des gouttelettes d'huile dans la phase dispersée. De plus, les cinétiques de déstabilisation sont très rapides, la déstabilisation est pratiquement instantanée après l'ajout de NaOH.

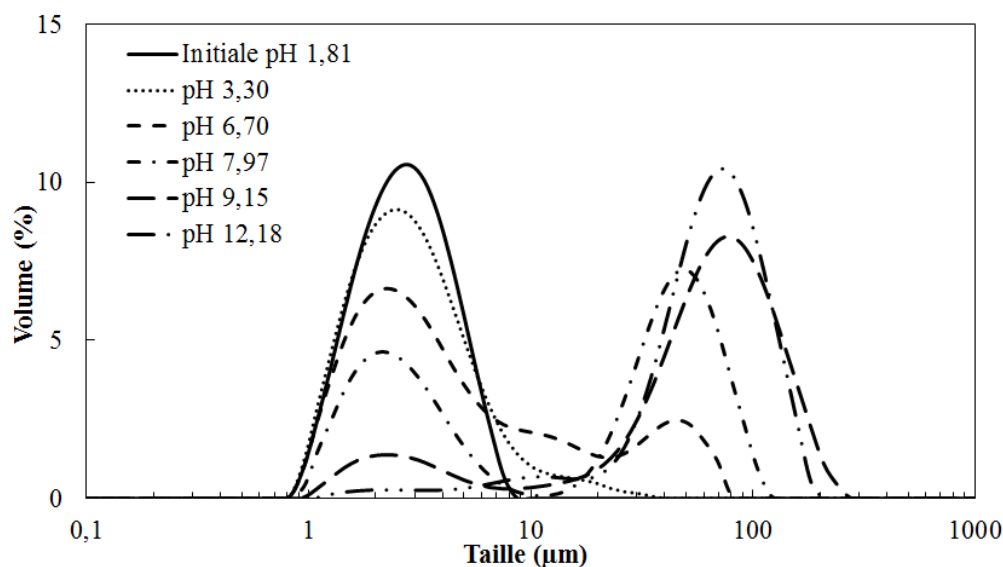


Figure 53. Distribution granulométrique de E_{HD} à différents pH et 15min après l'ajout de NaOH.

D'autre part le phénomène de percolation avec une contraction homothétique n'a pas été observé, que ce soit avec l'émulsion de bitume paraffinique E_{1D} ou avec l'émulsion de bitume naphthénique E_{2D} . La déstabilisation n'est pas homogène, le bitume se répartit au-dessus et sur les parois du flacon (voir Figure 54 image de gauche). Avec l'émulsion d'hexadécane, ce phénomène ne peut pas être observé puisque la viscosité de l'huile est trop faible, le temps de relaxation de forme des gouttelettes est trop rapide par rapport au temps séparant deux événements de coalescence et on observe une augmentation de la taille des gouttelettes (cf. Chapitre 1 Paragraphe 4.3).

Cependant, un mécanisme différent est observé pour l'émulsion E_{1D} lorsque la solution de NaCl est ajoutée dans l'échantillon à 0,5 M avant la solution de NaOH. La floculation est préalablement induite par NaCl (voir Figure 48), et, seulement après l'ajout de NaOH, la coalescence intervient. Dans ce cas, et pour des pH supérieurs à 10, le phénomène de percolation avec une contraction homothétique est observé comme l'illustre la Figure 54 (image de droite), tout le bitume se retrouve sur le dessus de l'échantillon. L'ajout de NaCl avec NaOH permet de créer une forte floculation des gouttelettes : un réseau tridimensionnel de gouttelettes agrégées se forme au sein de l'échantillon et lorsque la coalescence est initiée par l'augmentation du pH (qui conduit à la déprotonation progressive de la diamine) les gouttelettes fusionnent entre elles. Elles sont interconnectées et forment un réseau percolé qui, avec la relaxation de forme, se contracte homothétiquement. Ce phénomène n'a pas été

observé avec l'émulsion de bitume naphthénique E_{2D} , la déstabilisation reste non homogène malgré le pré-ajout de NaCl.



Figure 54. Images de E_{1D} diluée à 10% massique en bitume après la séparation totale de phase à pH 11 sans (gauche) et avec (droite) pré-ajout de NaCl à 0,5 M dans l'échantillon.

1.2.2 Emulsions stabilisées avec le TTAB

Dans un premier temps, l'influence de la présence de NaOH a été étudiée sur les émulsions modèles formulées avec les huiles de silicone de différentes viscosités et à des concentrations en tensioactif différentes. La concentration en NaOH dans les échantillons a été fixée à 0,5 M. Les profils de distribution granulométrique (Figure 55) ainsi que les mesures de $d_{4,3}$ (Tableau 17) de E_{SBVT} et E_{SHVT} ont été réalisés. Pour l'émulsion E_{SHVT} à 0,1 CMC les mesures n'ont pas pu être effectuées car l'émulsion se déstabilise trop rapidement. Les essais ont été réalisés 24h après la préparation des échantillons pour les émulsions à 0,4 CMC et 110 min après pour les émulsions à 0,1 CMC, la déstabilisation étant très rapide pour ces émulsions. En présence de NaOH, la distribution se décale vers des diamètres de gouttelettes de bitume plus élevées et les valeurs de $d_{4,3}$ augmentent (Tableau 17). L'ajout de NaOH induit donc une déstabilisation par coalescence.

	E_{SBVT} (24h)	E_{SBVT} (110min)	E_{SHVT} (24h)	E_{SHVT} (110min)
Dosage en TTAB (CMC)	0,4	0,1	0,4	0,1
$d_{4,3}$ initial (μm)	6,6	9,1	11,6	11,3
$d_{4,3}$ NaOH 0,5 M (μm)	14,2	208,7	30,6	(*)

Tableau 17. Diamètre moyen en volume $d_{4,3}$ initial et en présence de NaOH des émulsions d'huile de silicone de différentes viscosités et à différentes concentrations en TTAB. (*) La déstabilisation par coalescence est trop rapide pour que le prélèvement d'échantillon puisse être effectué afin de mesurer la distribution granulométrique.

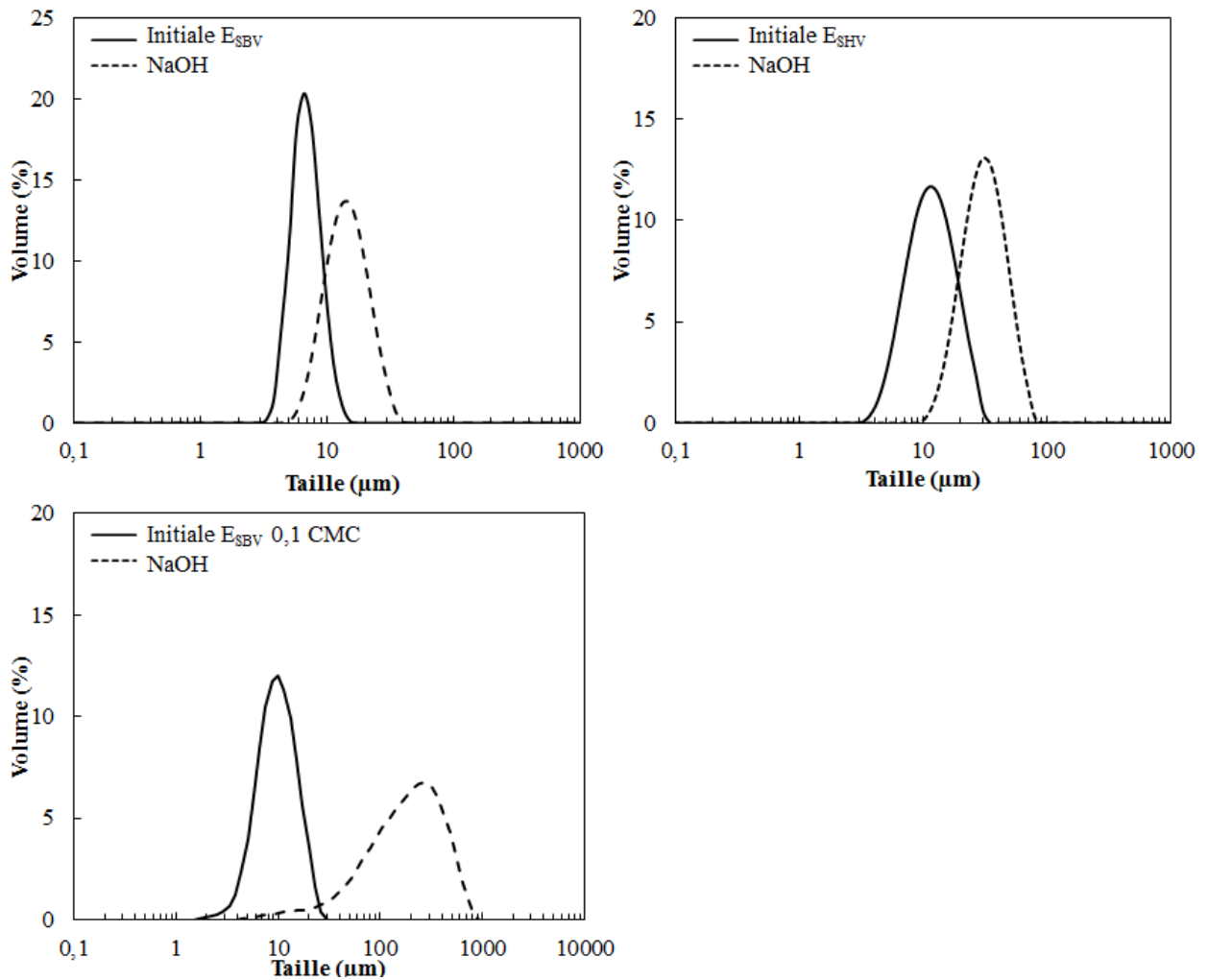


Figure 55. Profils de distribution granulométrique de E_{SBVT} , E_{SHVT} à une concentration en TTAB de 0,4 CMC 24h après la préparation des échantillons et de E_{SBVT} à une concentration de 0,1 CMC 110 min après la préparation de l'échantillon avec et sans ajout de NaOH (0,5 M).

En parallèle, les mêmes émulsions ont été observées en microscopie optique (voir Figure 56). Les images confirment les résultats obtenus en granulométrie. La présence de NaOH induit de la coalescence en plus de la floculation puisque des gouttelettes de tailles plus élevées sont observées. Avec l'émulsion E_{SHVT} à une faible concentration en tensioactif, avec l'ajout de NaOH le phénomène de coalescence est extrêmement rapide (l'observation au microscope n'a pas pu être réalisée) et pratiquement toutes les gouttelettes floculent et coalescent en même temps entraînant la formation d'un réseau de gouttelettes percolées qui persiste pendant quelques secondes avant la séparation de phase résultant de la relaxation de forme du réseau.

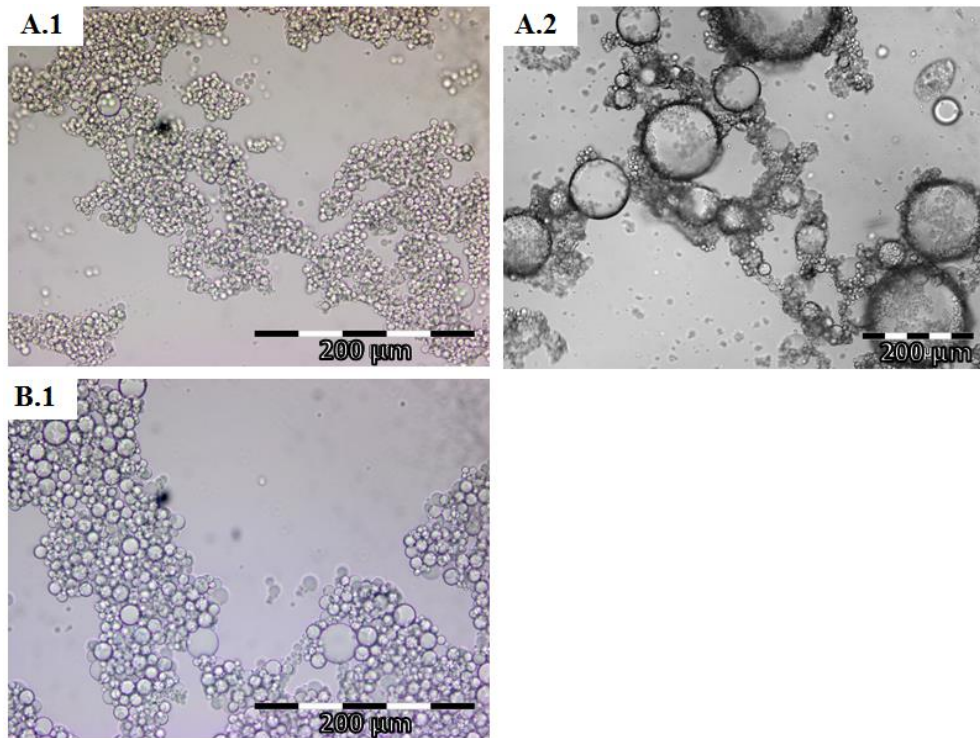


Figure 56. Observations microscopiques de E_{SBVT} (A) à 0,4 CMC (gauche) et 0,1 CMC (droite) en TTAB et de E_{SHVT} (B) à 0,4 CMC en TTAB en présence de NaOH 0,5 M.

L'influence de NaOH sur les émulsions de bitume E_{1T} et E_{2T} a ensuite été évaluée. Le phénomène de percolation avec une contraction homothétique a pu être observé sous certaines conditions (Figure 57). Les temps de percolation t_{pm} ont été estimés macroscopiquement en sollicitant légèrement la surface des échantillons avec une fine baguette en verre : lorsque la surface devient rigide nous considérons que cela traduit la création d'un réseau percolant interconnecté et nous associons le temps de percolation à cette observation. Le système se contracte ensuite progressivement et expulse l'eau du réseau bitumineux (Figure 57).

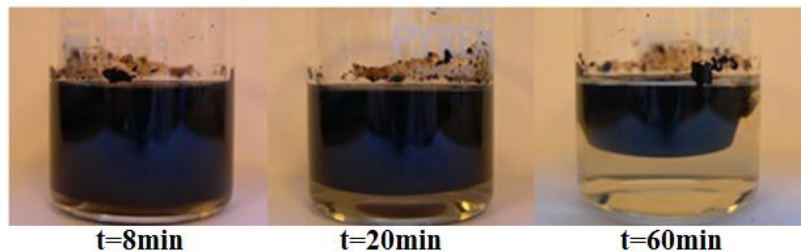


Figure 57. Image du processus de percolation avec une contraction homothétique du réseau percolé de l'émulsion E_{1T} à différents temps après l'ajout de NaOH. La fraction massique en bitume est de 16%.

Avec l'émulsion de bitume paraffinique E_{1T} lorsque NaOH est ajouté à 0,5 M dans l'échantillon à 58% massique en bitume, le phénomène de percolation avec une contraction homothétique est observé (Figure 57) avec un t_{pm} d'environ 3 min. La fusion du réseau percolé est trop rapide dans ces conditions pour que des mesures granulométriques de distribution de taille puissent être réalisées entre l'ajout de NaOH et le temps de percolation. Les temps de percolation ont donc été mesurés pour différentes concentrations en NaOH dans l'échantillon. La Figure 58 représente l'évolution du t_{pm} mesuré en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon. Le temps de percolation mesuré macroscopiquement diminue avec l'augmentation de la concentration en NaOH. Cela traduit la formation plus rapide d'un réseau de bitume percolé lorsque la quantité d'agent rupteur augmente.

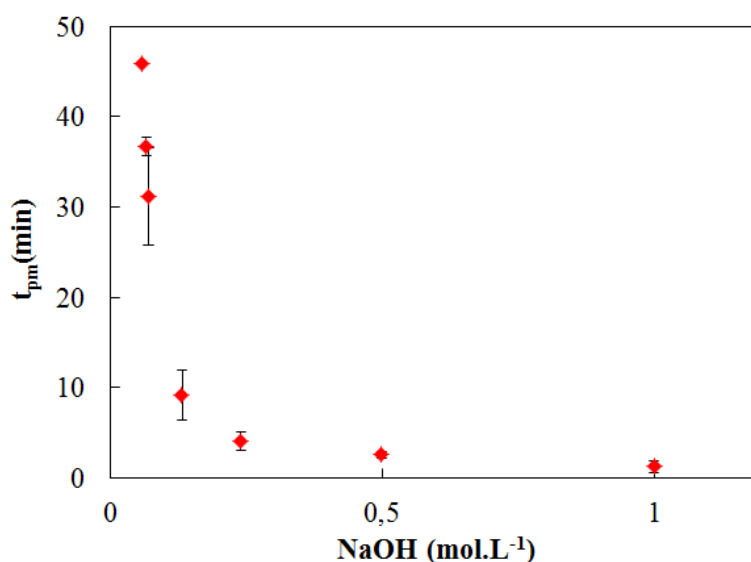


Figure 58. Evolution du temps de percolation déterminé manuellement en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon macroscopique d'émulsion.

L'évolution de la déstabilisation par coalescence de l'émulsion E_{1T} a été évaluée par mesure de distribution granulométrique. A titre d'exemple, un échantillon avec un t_{pm} proche de 45 min (c'est-à-dire une concentration de 0,06 M en NaOH) a été choisi. Des prélèvements successifs d'émulsion ont été effectués à différents temps entre l'ajout du rupteur et l'obtention du réseau percolé interconnecté, puis ont été dilués dans 10 ml de phase aqueuse afin de stopper la déstabilisation. Les mesures de distribution granulométrique ont ensuite été effectuées. La Figure 59 montre l'évolution du profil de distribution en taille des gouttelettes de bitume à différents temps. Dans les premiers instants et aux temps courts (entre 0 et 20

min) le profil de distribution n'évolue pas significativement. Pour des temps plus élevés, la distribution en taille de gouttelettes se décale vers les plus grandes tailles (Figure 59. B). Cependant, la progression du phénomène de coalescence reste limitée. Malgré l'apparition de gouttelettes de taille plus importante (entre 100 et 1000 μm) à l'approche du t_{pm} , le diamètre de la population de gouttelettes reste localisé dans une gamme allant de 1 à 15 μm . De plus, il a été observé qu'une forte sollicitation de l'échantillon dans les premiers instants de la rigidification peut le casser et l'échantillon retrouve un comportement liquide pendant quelques minutes avant que le réseau se forme à nouveau. Il y a donc une certaine réversibilité du phénomène. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les canaux qui se forment entre les gouttelettes puissent être cassés lorsque la coalescence n'est pas encore assez avancée.

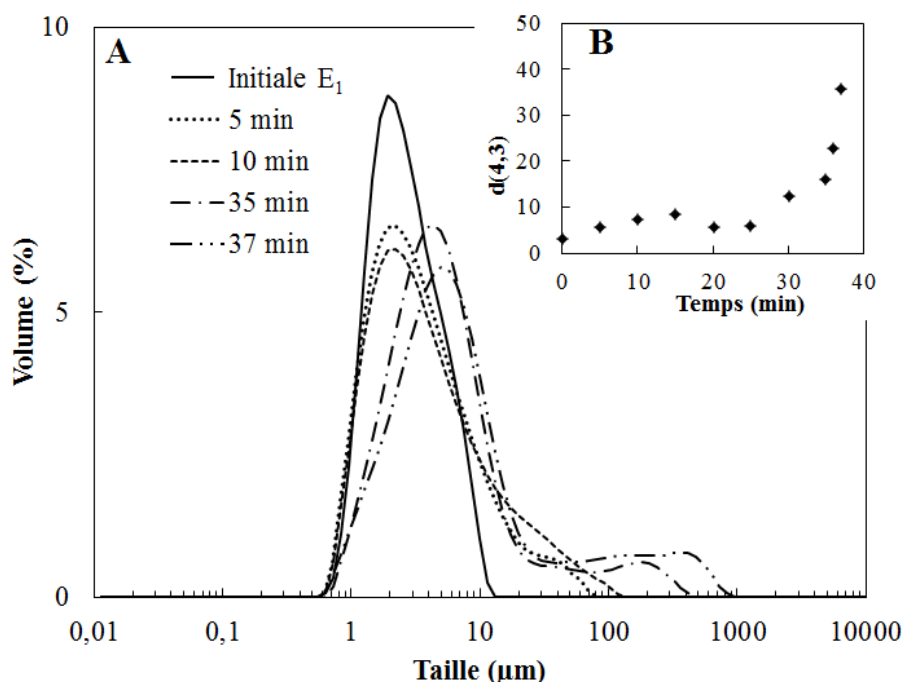


Figure 59. Profils de distribution granulométrique (A) et évolution du $d_{4,3}$ (B) de E_{1T} à différents temps après l'ajout de NaOH.

L'évolution de la déstabilisation de E_{1T} en présence de NaOH a aussi été observée en microscopie, les images sont présentées sur la Figure 60. Les observations ont été réalisées juste après l'ajout du rupteur, à une concentration en NaOH de 0,5 M et à une fraction massique en bitume de 10%. Dans un premier temps une floculation pratiquement instantanée des gouttelettes est observée. Elle se caractérise par la formation d'un réseau de gouttelettes agrégées. Avec le temps, les gouttelettes fusionnent les unes avec les autres. En comparaison avec la floculation, la cinétique de coalescence est bien plus lente, puisque les gouttelettes

mettent beaucoup de temps à coalescer et à relaxer leur forme ce qui est dû à la viscosité très élevée du bitume [20]. En reprenant l'équation du temps de relaxation $t_r = \frac{\eta R}{\gamma}$ et en prenant comme valeur pour la tension interfaciale du bitume 20 mN.m^{-1} [73] et $16\,000 \text{ Pa.s}$ pour sa viscosité à 25°C on trouve un t_r d'environ 2 s pour des gouttelette de $2 \mu\text{m}$ de diamètre pour une émulsion d'hexadécane avec la même taille de gouttelette on trouve un t_r d'environ 1.10^{-7} s ($\eta = 3 \text{ mPa.s}$ et $\gamma = 51 \text{ mN.m}^{-1}$ [99]) donc une relaxation de forme 10^7 fois plus rapide.

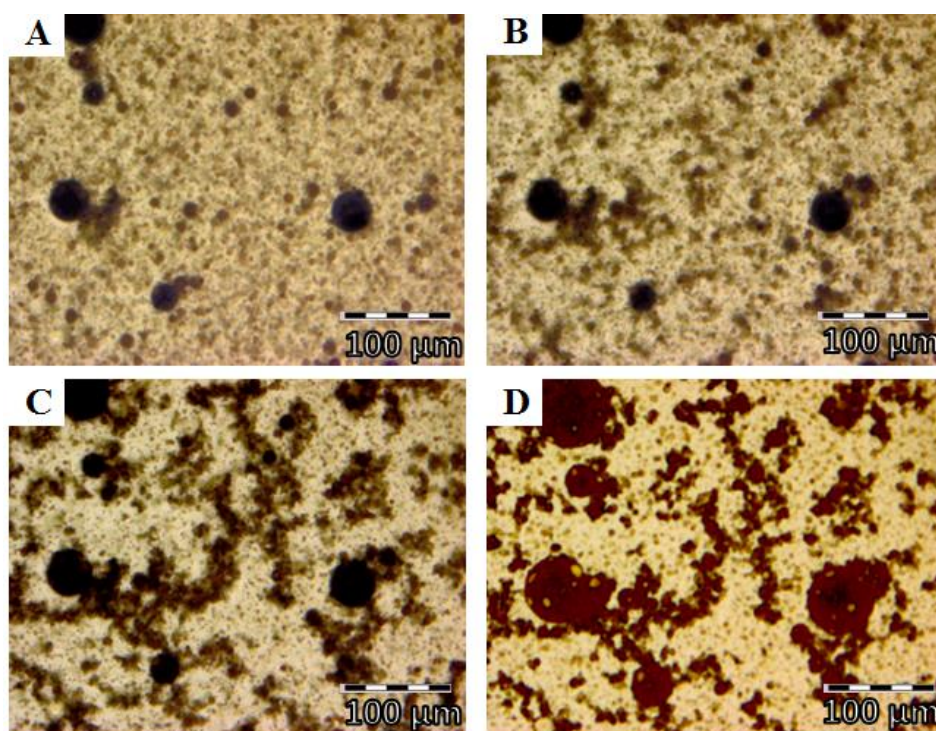


Figure 60. Observation du phénomène de fusion du réseau percolé de l'émulsion E_{1T} au microscope optique entre 3 min et 120 min (A à D) après l'ajout de NaOH (0,5 M). 10% massique en bitume.

Avec l'émulsion de bitume naphténiq E_{2T} , le phénomène de fusion du réseau percolé a aussi été observé macroscopiquement mais le réseau percolé fusionne plus rapidement et pour des concentrations en NaOH plus faibles que pour E_{1T} . La fusion des gouttelettes entre elles est instantanée après l'agitation de l'échantillon à partir d'une concentration en NaOH de 5.10^{-3} M et pour une fraction massique en phase dispersée de 58%. Il n'y a pas d'étape intermédiaire visible où les gouttelettes flocculent et coalescent progressivement comme cela a été observé pour l'émulsion E_{1T} . Ceci se traduit par une séparation de phase non homogène, le bitume est réparti dans le fond et les parois du flacon (voir Figure 61 à gauche). Le t_{pm} associé

n'a donc pas pu être mesuré dans ces conditions. Pour des concentrations plus faibles en NaOH, la déstabilisation est partielle, des gouttelettes de bitume sont encore présentes dans l'échantillon.

Les mêmes expériences ont à nouveau été menées sur E_{2T} mais en effectuant un pré-ajout de NaCl dans l'échantillon afin de favoriser la floculation. Une solution de NaCl a été ajoutée dans un premier temps à l'émulsion à 0,5 M. Après homogénéisation, la solution de NaOH est ajoutée. Dans ces conditions, la déstabilisation totale et homogène est observée à partir d'une concentration en NaOH plus faible, 9.10^{-4} M, que lorsque le NaOH est ajouté seul. A partir d'une concentration de 9.10^{-3} M de NaOH dans l'échantillon, le phénomène de percolation avec une contraction homothétique est observé comme le montre la Figure 61 (à droite). Le bitume est localisé sur le haut de l'échantillon. La floculation semble donc être un paramètre nécessaire à l'obtention du phénomène de percolation avec une contraction homothétique du réseau. Sur les images, la fraction massique en bitume est de 10%, les concentrations en NaOH nécessaires pour déstabiliser l'émulsion sont donc plus faibles.



Figure 61. Photographies d'échantillons après déstabilisation totale de l'émulsion E_{2T} . Sans phénomène de contraction homothétique à gauche $3,5.10^{-3}$ M NaOH et contraction homothétique à droite et 0,5 M NaCl et $3,5.10^{-4}$ M NaOH à une fraction massique en bitume de 10%.

1.2.3 Evolution du pH des émulsions en fonction de la concentration en NaOH

En fonction de la nature de l'huile, les mécanismes de déstabilisation et les cinétiques sont différents. La composition de l'huile a donc une influence sur la stabilité des émulsions. Afin de mettre en évidence ce phénomène, des mesures de pH des émulsions E_{HD} , E_{1D} , E_{2D} , E_{1T} et E_{2T} (préalablement diluées à 10% en fraction massique en huile), après ajout de NaOH, ont été réalisées. L'évolution du pH mesuré fonction de la concentration en NaOH est présentée sur la Figure 62.

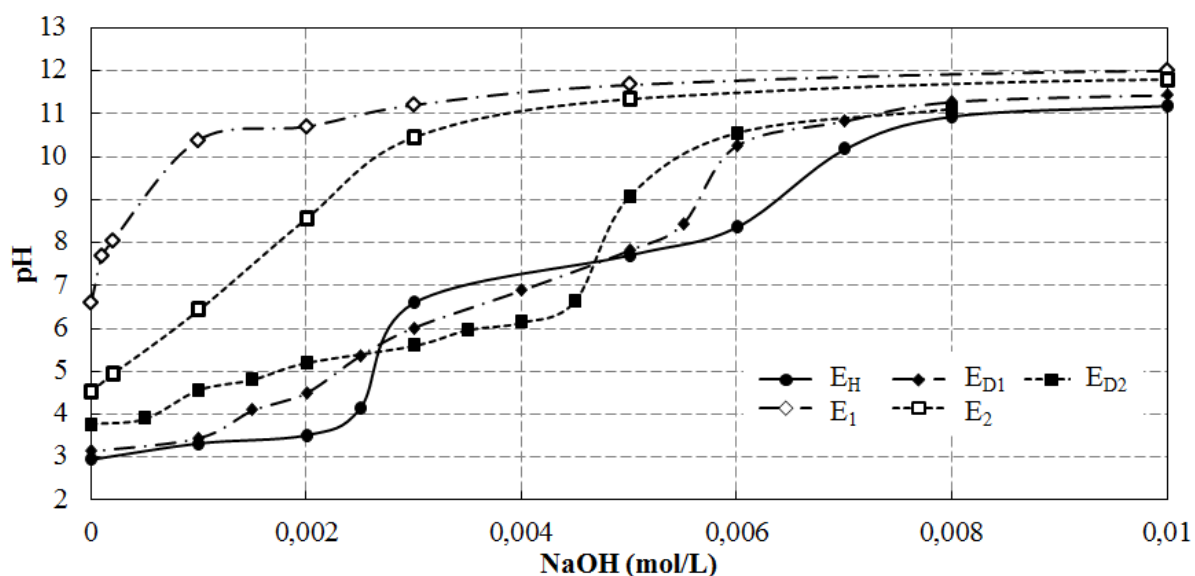


Figure 62. Evolution du pH de différentes émulsions E_{HD} , E_{1D} , E_{2D} , E_{1T} et E_{2T} à 10 % massique en phase dispersée en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon.

Avec les émulsions stabilisées avec le tensioactif de type diamine ; pour l'émulsion E_{HD} on observe deux sauts de pH, le premier entre pH 4 et 7 qui correspond au dosage des ions H^+ provenant de l'acide chlorhydrique contenu dans la phase aqueuse, et le second entre pH 8 et 11 correspondant au dosage du tensioactif diamine. Avec les émulsions E_{1D} et E_{2D} , l'évolution du pH en fonction de la concentration en NaOH est différente. D'abord, le premier saut de pH correspondant au dosage des ions H^+ qui intervient à des concentrations en NaOH de 0 à $3 \cdot 10^{-3}$ M est pratiquement négligeable. Ensuite, avant le premier saut de pH, le pH des émulsions de bitume est supérieur à celui de E_{HD} . Enfin le saut de pH correspondant au dosage de la diamine est bien observé pour E_{1D} et E_{2D} cependant, avant le saut, le pH de E_{2D} est inférieur à celui de E_{HD} et E_{1D} .

Pour l'émulsion E_{HD} composée d'hexadécane qui ne comporte quasiment aucune fonction acide ou basique (pureté >99%), l'huile n'a pas d'influence sur l'évolution du pH, seul le tensioactif conditionne la déstabilisation. Les valeurs de pH plus élevées pour les émulsions de bitume peuvent être expliquées par la présence de fonctions basiques dans le bitume qui réagiraient avec l'acide chlorhydrique. Le pH plus faible observé pour l'émulsion de bitume naphtéinique E_{2D} peut être lié à l'acidité du bitume. En effet le bitume naphtéinique possède un indice d'acide bien plus élevé (3,9) que celui du bitume paraffinique (0,3) (cf. Chapitre 3 2.1.1).

Avec les émulsions stabilisées par le TTAB, les sauts de pH ne sont pas observés puisqu'il n'y a pas eu d'ajout d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse et que le tensioactif n'est pas

pH-dépendant. Cependant l'émulsion E_{2T} est clairement plus acide que l'émulsion E_{1T} . Ce qui est en accord avec les mesures d'indice d'acide des bitumes.

1.3 Bilan

D'une manière générale, l'ajout d'électrolyte dans les émulsions cationiques induit la floculation. En effet, en présence d'électrolyte la longueur de Debye diminue, les répulsions électrostatiques diminuent et deviennent plus faibles que les forces attractives de Van der Waals.

Pour les émulsions stabilisées avec le tensioactif de type diamine la déstabilisation des émulsions est induite par la modification du pH en présence de NaOH. En effet, à partir d'une valeur de pH voisine de 10, la diamine perd son caractère tensioactif, les fonctions ammonium sont déprotonées puisqu'elles possèdent des pKa aux alentours de 7,5 et 10,3, ce qui provoque la rupture totale de l'émulsion (Figure 63).

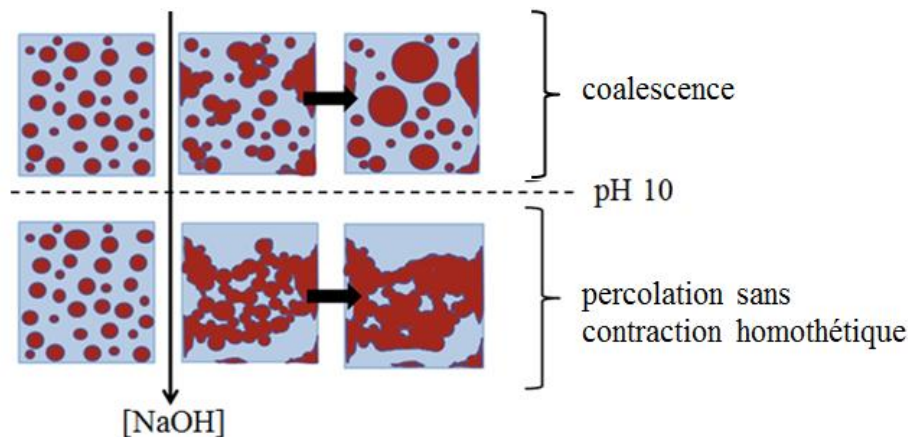


Figure 63. Représentation schématique de la déstabilisation de E_{1D} et E_{2D} en fonction de la concentration en NaOH.

Pour des pH inférieurs, on observe de la déstabilisation par coalescence mais le déphasage n'est pas total, il reste une quantité d'émulsion résiduelle et non rompue. D'autre part, les émulsions de bitume se déstabilisent sans contraction homothétique et instantanément à partir de pH 10. Cependant dans le cas de l'émulsion E_{1D} formulée avec le bitume paraffinique, la contraction homothétique a pu être observée lorsque du NaCl a été ajouté avant le NaOH (Figure 64). La présence de NaCl a permis de former un pré-réseau de gouttelettes floculées et percolées qui fusionnent lorsque NaOH est ajouté. Le réseau de gouttelettes se contracte ensuite avec la relaxation de forme. Ce phénomène n'a pas été observé avec E_{2D} , la réactivité avec le bitume naphténiq est plus importante.

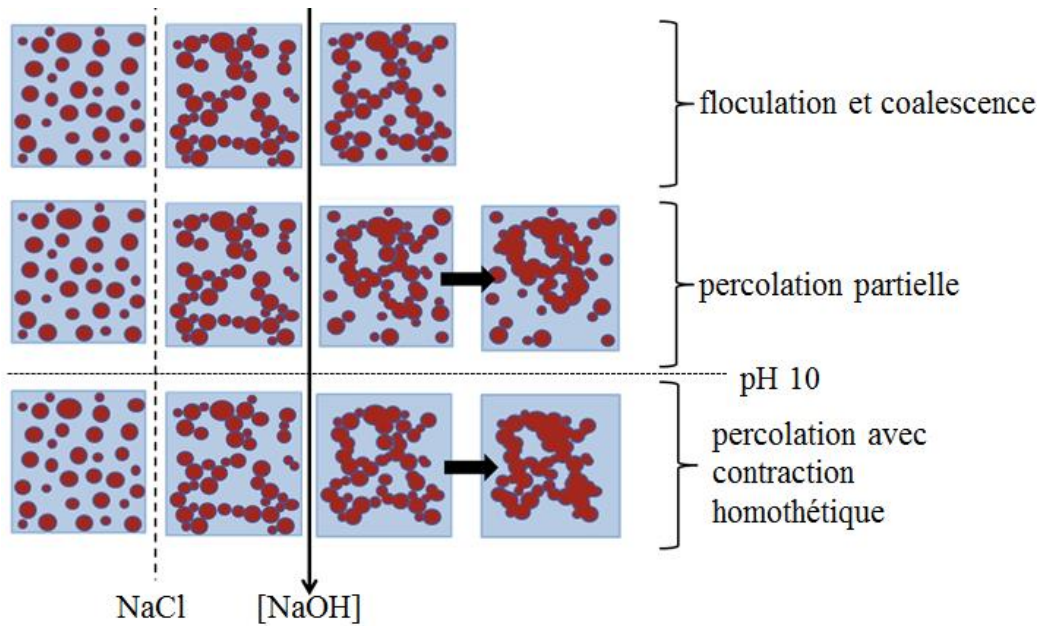


Figure 64. Représentation schématique de la déstabilisation de l'émulsion E_{1D} avec le pré-ajout de NaCl avant l'ajout de NaOH.

Pour les émulsions stabilisées par l'ammonium quaternaire, en présence de NaOH, NaCl ou KBr la déstabilisation des émulsions n'est pas la même en fonction de la nature de l'huile et de la concentration en tensioactif. Dans le cas des émulsions de bitume et des émulsions formulées avec les huiles de silicone à 0,4 CMC en tensioactif, NaOH est le seul électrolyte qui induit de la déstabilisation par coalescence. De plus, les essais avec les émulsions d'huile de silicone à la concentration en tensioactif la plus faible (0,1 CMC) ont permis de classer l'influence des différents électrolytes sur la déstabilisation des mélanges. La déstabilisation est plus importante en présence de NaOH que de NaCl que de KBr. Ceci s'explique par les effets spécifiques des anions sur les propriétés interfaciales du TTAB qui sont présentés dans le Paragraphe 1.1.3 du Chapitre 3 ; en présence d'un excès d'ions OH^- le film interfacial de tensioactif est moins dense et moins compact et donc plus facile à rompre.

Il a été mis en évidence que la nature des huiles a également un impact sur la déstabilisation des émulsions. La coalescence des émulsions d'huile de silicone a été obtenue seulement pour des concentrations très faibles en tensioactif et bien au-dessus de la CMC. D'autre part, le comportement de déstabilisation des émulsions formulées avec des bitumes d'origines différentes s'est révélé très différent en termes de cinétique et de concentration en NaOH. Avec l'émulsion E_{1T} , la cinétique de coalescence est plus lente que pour l'émulsion E_{2T} . Une floculation importante est observée qui conduit à la percolation des gouttelettes, ensuite avec

la coalescence des gouttelettes en contact s'interconnectent, puis avec la relaxation de forme le réseau se contracte homothétiquement (Figure 65). Effectivement, il est nécessaire d'apporter une quantité de NaOH plus importante pour déstabiliser l'émulsion E_{1T} et la cinétique est plus lente que pour l'émulsion E_{2T} où la déstabilisation est très rapide (Figure 66).

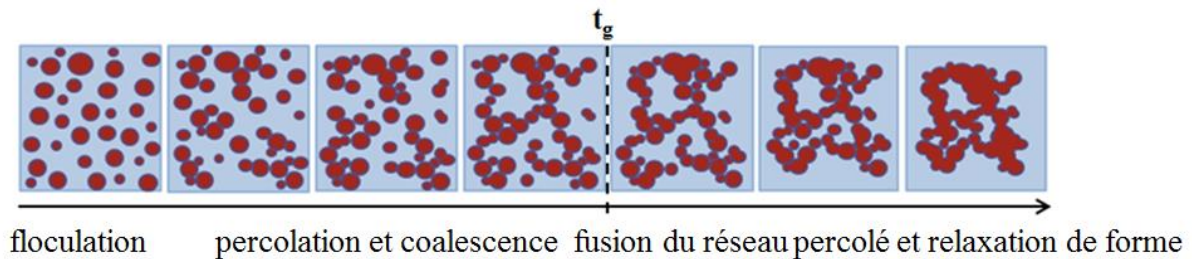


Figure 65. Schéma du processus de déstabilisation des émulsions E_{1T} (8,7 CMC) et E_{SHVT} (à 0,1 CMC) stabilisées par le TTAB en présence de NaOH.

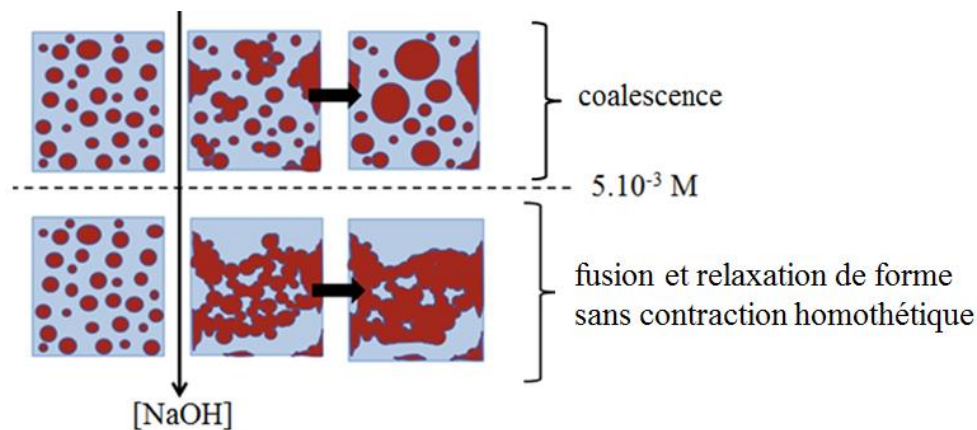


Figure 66. Schéma du processus de déstabilisation de l'émulsion E_{2T} en présence de NaOH.

Pour l'émulsion E_{2T} , la contraction homothétique a seulement été observée lorsque la floculation a été préalablement induite par l'ajout de NaCl avant NaOH (voir Figure 67). On retrouve un comportement similaire à l'émulsion E_{1D} . La floculation permet de créer un réseau de gouttelettes percolées qui ensuite coalescent en présence de NaOH conduisant à la formation d'un réseau homogène qui se contracte homothétiquement.

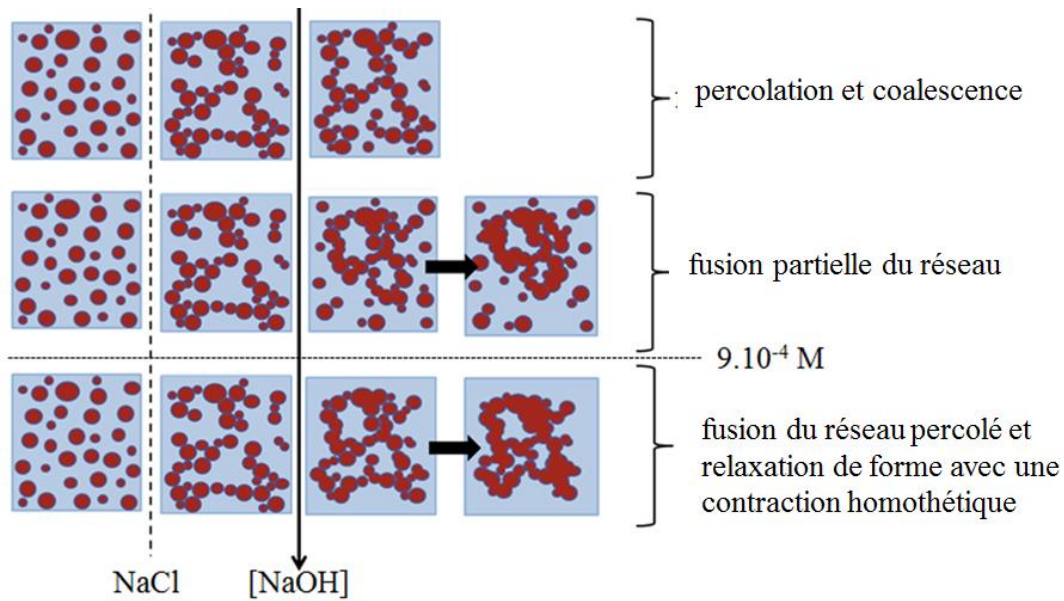


Figure 67. Schéma du processus de déstabilisation de l'émulsion E_{2T} avec un pré-ajout de NaCl avant l'ajout de NaOH.

Le phénomène de percolation et de contraction homothétique décrit dans la littérature [73]–[75], a pu être observé avec les émulsions de bitume ainsi qu'avec l'émulsion de silicone de viscosité la plus élevée (Figure 65). Il a été mis en évidence qu'il faut d'abord une floculation importante pour créer un réseau de gouttelettes avant que la coalescence ne démarre afin de permettre au phénomène de se produire. La formation du réseau interconnecté n'a pas été observée avec l'émulsion de silicone de faible viscosité (Figure 68), en effet l'huile n'est pas assez visqueuse et la relaxation de forme est donc trop rapide par rapport à la coalescence pour conduire à la formation d'un réseau de gouttelettes interconnectées par la coalescence [73]–[75] (cf. Chapitre 1 Paragraphe 4.3). En effet, en appliquant la formule suivante $t_r \propto \frac{\eta^R}{\gamma}$ reliant le temps de relaxation de forme et la viscosité on trouve que la relaxation de forme pour l'émulsion avec l'huile de silicone de faible viscosité est 285 fois plus rapide que pour l'émulsion avec l'huile de silicone plus visqueuse.

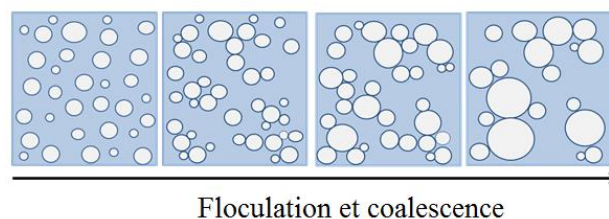


Figure 68. Représentation schématique de la déstabilisation de l'émulsion de silicone de faible viscosité E_{SBVT} en présence de NaOH.

Par des observations macroscopiques et en microscopie optique, nous avons donc montré qu'il existait différentes scénarios de déstabilisation des émulsions :

- les gouttes d'émulsions flocculent mais ne forment pas de réseau et coalescent comme dans des émulsions peu stables classiques (cas de l'émulsion E_{2T} sans pré-ajout de NaCl).

- les gouttes d'émulsions flocculent et forment un réseau, la relaxation de forme des gouttes coalescées est plus rapide que le temps moyen séparant des événements de coalescence. Cela conduit à une séparation de phase partielle ou totale et les échantillons sont très hétérogènes (cas des émulsions de silicone de faible viscosité, de l'émulsion E_{2T} à des concentrations en NaOH supérieure à 5.10^{-3} M et de E_{2T} avec pré-ajout de NaCl à des concentrations en NaOH inférieures à 9.10^{-4} M).

- les gouttes d'émulsions flocculent et forment un réseau, les événements de coalescence sont très probables et les connexions sur le réseau se forment sur des temps plus courts que la relaxation de forme, dans ce cas l'échantillon est homogène et forme un réseau interconnecté rigide qui se contracte homothétiquement (cas de E_{1T} et de E_{2T} avec pré-ajout de NaCl à des concentrations en NaOH supérieures à 9.10^{-4} M).

Tout paramètre (comme la concentration en tensioactif, la viscosité ou la nature de l'huile, la concentration en électrolyte...) jouant donc sur les cinétique de floculation, de coalescence ou de relaxation de forme peut donc faire basculer un échantillon d'un scénario à l'autre.

2. Caractérisation rhéologique de la déstabilisation des émulsions

Dans le cas où la déstabilisation n'est pas instantanée, c'est à dire lorsque qu'il y a un délai d'au moins 5 minutes entre l'ajout de NaOH et la fusion du réseau percolé. L'évolution de la déstabilisation peut être caractérisée rhéologiquement *in-situ*. Le délai de 5 minutes correspond à l'intervalle de temps nécessaire pour préparer et charger l'échantillon dans le rhéomètre. Cette partie portera donc principalement sur la déstabilisation de l'émulsion E_{1T} formulée avec le bitume paraffinique et stabilisée par le TTAB puisque c'est le seul système pour lequel un temps de percolation a pu être mesuré. L'ensemble des essais a été réalisé avec la trappe à solvant pour éviter une évaporation de l'eau et chaque essai a été répété deux fois. La fraction massique en bitume dans les échantillons testés est de 58%.

2.1 Mise en place de la procédure de suivi *in-situ* de la déstabilisation de l'émulsion

Lorsque l'émulsion E_{1T} est déstabilisée avec NaOH, le phénomène de percolation avec une contraction homothétique est observé. L'objectif de cette étude rhéologique est de suivre l'évolution de l'échantillon lors du processus de déstabilisation. Au départ, l'émulsion adopte un comportement liquide après l'ajout de NaOH, puis lorsque le temps de « percolation » t_p est atteint l'échantillon ne coule plus sur des échelles de temps observables : le comportement rhéologique du matériau change. L'échantillon se contracte ensuite avec la relaxation de forme des gouttelettes de bitume et expulse l'eau du réseau. En supposant que toute l'eau est expulsée, le matériau final obtenu après relaxation de forme est le bitume. Pour pouvoir suivre l'évolution rhéologique de l'échantillon au cours de la déstabilisation il faut rester dans le domaine de déformation linéaire du matériau tout au long de la mesure. Il est donc nécessaire de connaître le domaine de déformation linéaire du matériau initial, avant déstabilisation, c'est-à-dire l'émulsion, et de prendre en compte le domaine de déformation linéaire du système déstabilisé. Les Figure 69 et Figure 70 montrent l'évolution des modules G' , G'' et de l'angle de phase en fonction de la déformation de l'émulsion E_{1T} initiale avant ajout de NaOH et 5h30 après l'ajout de NaOH à une concentration égale à 0,07 M dans l'échantillon

ce qui correspond à un temps de percolation macroscopique proche de 35 min. Les essais sont réalisés à 25°C et à une fréquence de 1Hz.

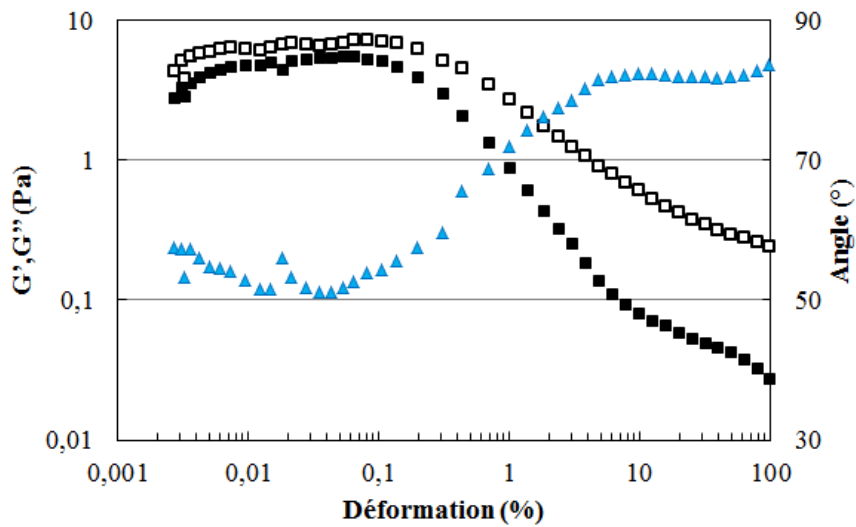


Figure 69. Evolution de G' (carrés pleins), G'' (carrés vides) et de l'angle de phase (triangle) en fonction de la déformation de l'émulsion E_{1T} à 58% en phase dispersée.

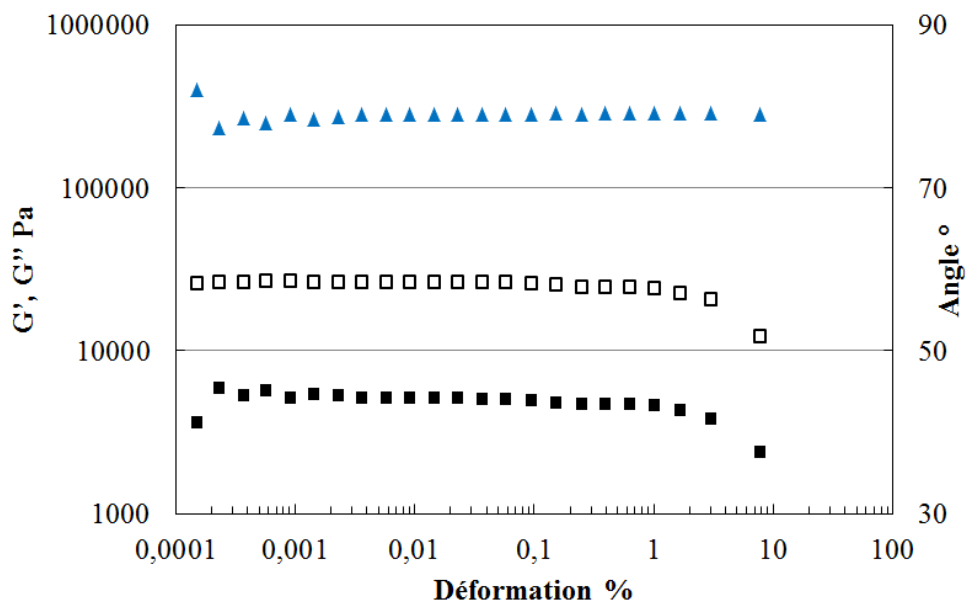


Figure 70. Evolution de G' (carrés pleins), G'' (carrés vides) et de l'angle de phase (triangle) en fonction de la déformation de E_{1T} 5h30 après l'ajout de NaOH (0,07 M).

La valeur du γ_{LD} est de 0,1% pour l'émulsion initiale et de 2% pour le système percolé et contracté. Après déstabilisation, les modules élastiques et visqueux sont relativement élevés même s'ils restent inférieurs aux valeurs obtenues pour le bitume paraffinique pur. Ceci peut

s'expliquer par la présence d'eau résiduelle bloquée au sein du matériau qui n'a pas pu être expulsée lors de la contraction.

Une méthode opératoire a été mise en place avec le rhéomètre pour adapter la valeur de la contrainte à appliquer à l'échantillon au cours de la déstabilisation et de l'évolution de ses propriétés rhéologiques. Les valeurs de contrainte ont été choisies afin de rester dans le domaine de déformation linéaire (entre 0,001 et 0,1%) et aussi pour avoir une bonne sensibilité de la mesure : la contrainte ne doit pas être trop faible. Ainsi la procédure détaillée dans le Tableau 18 a été mise en place.

Etape	contrainte	Condition de passage à l'étape suivante
1	$3 \cdot 10^{-3}$ Pa	$\gamma < 1 \cdot 10^{-3} \%$
2	0,05 Pa	$\gamma < 1 \cdot 10^{-3} \%$
3	0,1 Pa	$\gamma < 1 \cdot 10^{-3} \%$
4	0,5 Pa	$\gamma < 5 \cdot 10^{-3} \%$
5	1 Pa	fin

Tableau 18. Conditions expérimentales appliquées à l'échantillon pour l'évaluation rhéologique de la déstabilisation de l'émulsion.

La procédure décrite précédemment a été appliquée à l'émulsion E_{1T} . Les Figure 71 et 26 montrent l'évolution rhéologique en fonction du temps de l'émulsion E_{1T} en présence de NaOH à une concentration dans l'échantillon de 0,07 M, ce qui correspond à un t_{pm} mesuré macroscopiquement de 35 min environ. Les évolutions de G'' , G' et de l'angle de phase sont représentées en fonction du temps. La Figure 71 présente une vue d'ensemble de l'évolution du comportement rhéologique alors que la Figure 72 présente l'évolution des grandeurs rhéologiques dans les premiers instants de la déstabilisation. Les images A, B et C de la Figure 71 montrent l'aspect de l'échantillon dans le rhéomètre (de 0 à 1000 s) à différentes valeurs de l'angle de phase.

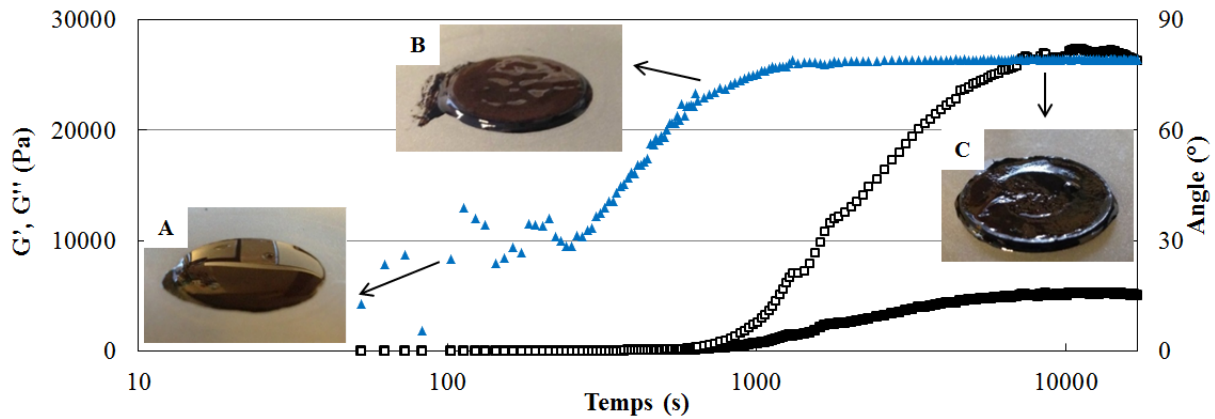


Figure 71. Evolution caractéristique de G' (symboles pleins), G'' (symboles vides) et de l'angle de phase (triangles) de E_{1T} pendant le processus de déstabilisation à une concentration en NaOH dans l'échantillon de 0,07 M. Les images A, B et C montrent l'aspect de l'échantillon dans le rhéomètre à différentes valeurs de l'angle de phase : 30°, 68° et 78° respectivement.

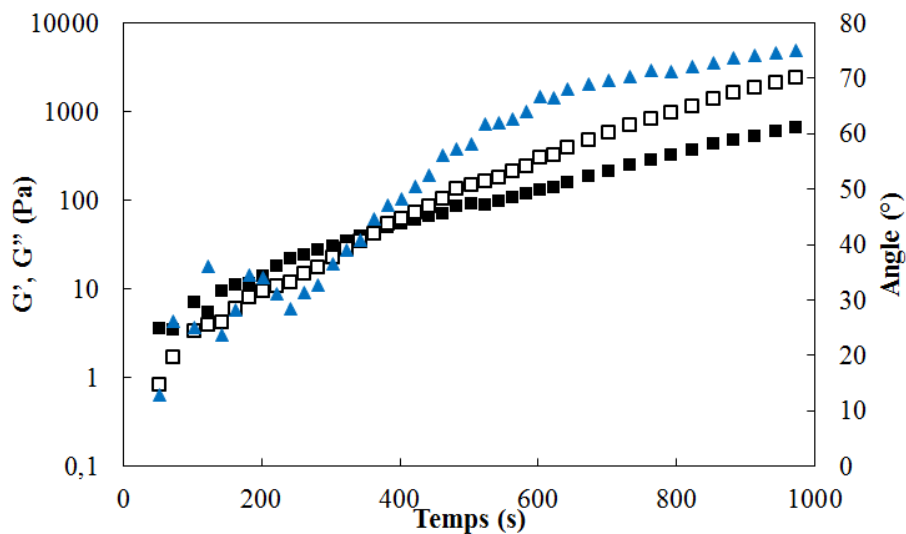


Figure 72. Evolution de G' , G'' et de l'angle de phase de E_{1T} pendant le processus de déstabilisation entre 0 et 1000 s après le démarrage de la mesure à une concentration en NaOH dans l'échantillon de 0,07 M.

Dans les premiers instants de la mesure, l'échantillon conserve le comportement rhéologique d'une émulsion : l'échantillon est fluide (Figure 71 A). De plus G' est supérieur à G'' (l'angle de phase initiale est de 30° environ), ce qui met évidence le comportement élastique dominant de l'émulsion concentrée proche de l'empilement compact aléatoire, ce qui n'est pas le cas pour l'émulsion avant ajout de NaOH pour laquelle G'' est supérieur à G' (l'angle de phase se

situé aux alentours de 52°). La raison de cette différence vient de l'effet de NaOH. En effet, l'ajout de NaOH induit la floculation de l'émulsion, toutes les gouttelettes sont en contact et forment un agrégat dans tout l'échantillon. Sur la Figure 72 les modules élastique et visqueux augmentent progressivement en fonction du temps avant de se stabiliser à des valeurs plateaux. A partir de 240 s environ, l'angle de phase commence à augmenter. Ce changement de comportement peut être attribué au démarrage du processus de déstabilisation avec l'interconnexion des gouttelettes par la coalescence. A 360 s, il y a un « crossover » des modules et G'' devient supérieur à G' . Le comportement rhéologique ne correspond donc pas à la formation d'un gel puisque la formation d'un gel se caractérise rhéologiquement par un module élastique supérieur au module visqueux. Le terme « gélification » qui a été utilisé dans la littérature [73]–[75] n'est donc pas totalement approprié à la description du phénomène. Ensuite l'angle de phase se stabilise aux alentours de 78° ce qui correspond à la valeur de l'angle de phase du bitume pur à la température de 25°C . Le temps correspondant à la stabilisation de l'angle de phase auquel a été ajouté les 3 minutes de temps de chargement de l'échantillon dans le rhéomètre, noté « t_{pr} », correspond au moment où les gouttelettes percolées commencent à fusionner et le réseau est composé d'un chemin continu de bitume. En ce qui concerne l'évolution des modules visqueux et élastique, une augmentation progressive des modules est observée jusqu'à leurs stabilisations. Le module visqueux augmente de façon plus importante que le module élastique et le système se rapproche progressivement des propriétés rhéologiques du bitume (Figure 71 C). Avec le temps, les connections entre les gouttelettes deviennent de plus en plus larges et le système évolue vers le comportement rhéologique du bitume. Cependant, les valeurs des modules restent inférieures à celles du bitume pur puisqu'une partie de l'eau peut rester « emprisonnée » dans la matrice bitumineuse.

Pour la suite de l'étude, l'angle de phase sera l'indicateur révélant l'évolution du phénomène de déstabilisation puisque il permet de mesurer le temps de percolation rhéologique avec une bonne répétabilité. Sur la répétition de trois essais à une concentration de 0,07 M en NaOH, le t_{pr} obtenu est de $25 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$.

2.2 Paramètres influençant la cinétique de déstabilisation

Dans le but de mieux comprendre le phénomène de percolation avec une contraction homothétique pouvant intervenir lors de la déstabilisation des émulsions de bitume,

l'influence de différents paramètres comme la concentration en NaOH ainsi que de la température ont été évalués en utilisant l'outil rhéologique et en suivant l'évolution de l'angle de phase.

2.2.1 Influence de la concentration en NaOH

Dans un premier temps, l'influence de la concentration en NaOH sur la cinétique de déstabilisation de E_{1T} a été étudiée. L'ensemble des essais a été réalisé à 25°C. L'évolution de l'angle de phase à différentes concentrations en NaOH dans l'échantillon est représentée sur la Figure 73. Pour toutes les concentrations en NaOH testées, l'angle de phase se stabilise à 78°, on retrouve l'angle de phase du bitume pur à 25°C. La Figure 73 montre que l'angle de phase augmente plus rapidement lorsque la concentration en NaOH augmente ce qui se traduit par un t_{pr} plus court.

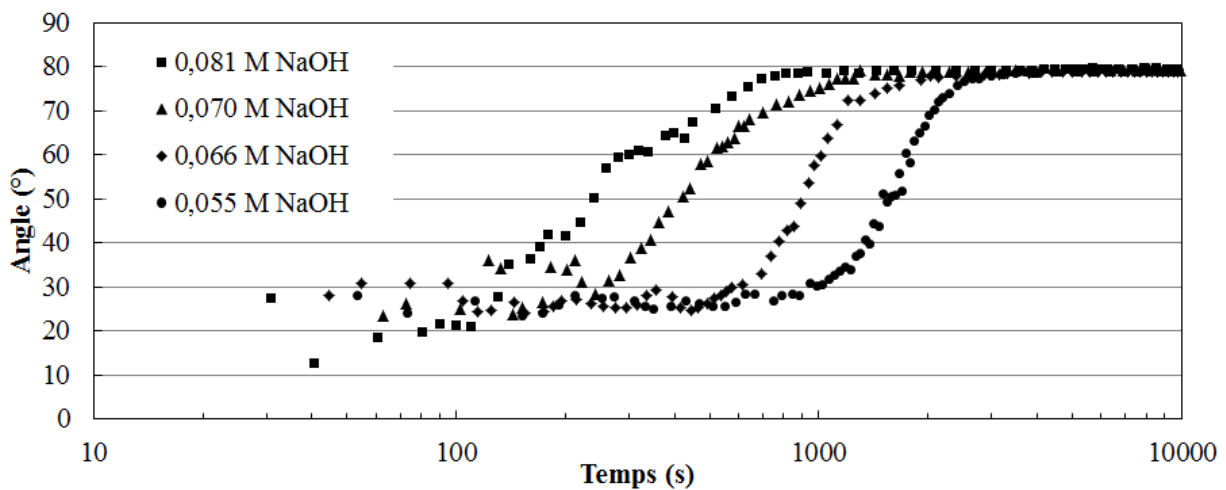


Figure 73. Evolution de l'angle de phase de E_{1T} à différentes concentrations en NaOH dans l'échantillon.

La Figure 74 représente les temps de percolation mesurés macroscopiquement (t_{pm}) et rhéologiquement (t_{pr}) en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon. Les deux méthodes de mesures montrent la même tendance même si, d'une manière générale, les temps de percolation rhéologique sont légèrement plus faibles que leurs équivalents mesurés macroscopiquement.

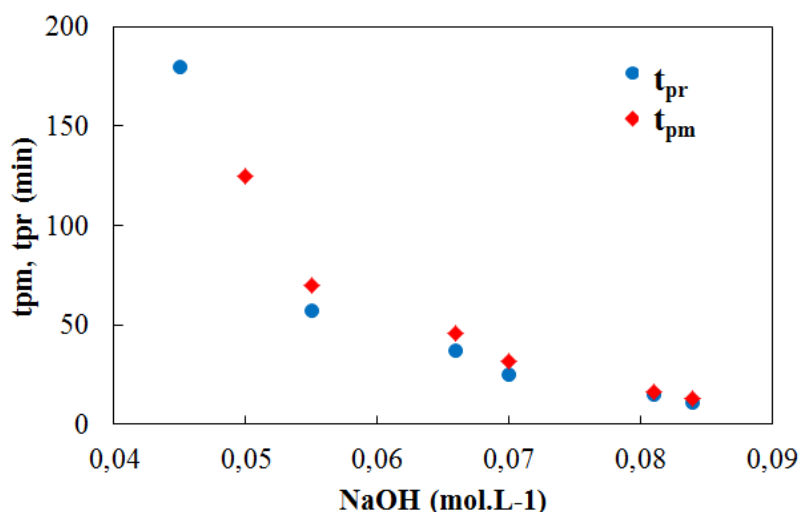


Figure 74. Temps de percolation rhéologique t_{pr} et temps de percolation mesurés macroscopiquement t_{pm} de E_{1T} en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon.

2.2.2 Influence de la température

L'influence de la température sur la cinétique de déstabilisation de E_{1T} est ensuite évaluée. Le suivi de l'évolution de l'angle de phase de E_{1T} à 0,07 M de NaOH dans l'échantillon à différentes températures (entre 10°C et 35°C) a été effectué. Les résultats sont présentés sur la Figure 75, l'angle de phase se stabilise plus rapidement avec l'augmentation de la température ce qui signifie que la cinétique de déstabilisation est plus rapide lorsque la température augmente. De plus, la valeur finale de l'angle de phase augmente avec la température, ceci est qualitativement en accord avec l'évolution de l'angle de phase du bitume paraffinique pur avec la température. Cependant, pour les températures les plus faibles (10°C et 13°C) il y a un écart significatif entre la valeur de stabilisation de l'angle de phase (environ 45°) et la valeur de l'angle de phase du bitume aux températures correspondantes (de l'ordre de 70°). Ce résultat pourrait se comprendre si, à ces températures, les connexions entre gouttes se faisaient moins bien qu'à température plus élevée. Cette hypothèse est difficile à contrôler car les connexions sont difficilement observables en microscopie optique avec des gouttes aussi petites. Ce point sera à nouveau abordé et discuté dans le Chapitre 5.

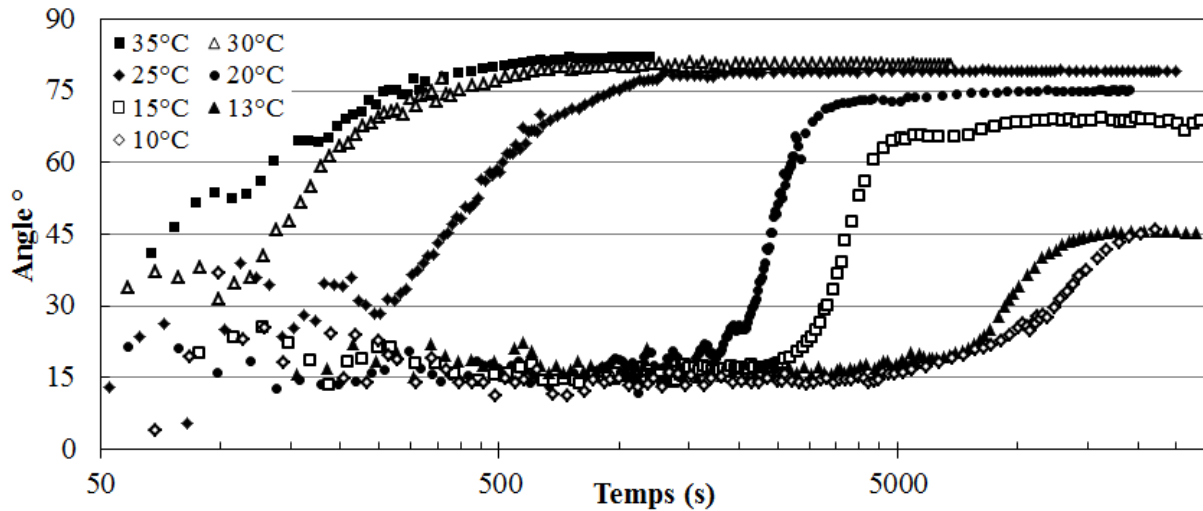


Figure 75. Evolution de l'angle de phase de E_{1T} à 0,07 M en NaOH à différentes températures d'essais en fonction du temps.

Les temps de percolation rhéologiques ont été déterminés pour les différentes températures testées, la Figure 76 représente l'évolution de t_{pr} en fonction de la température d'essai. On observe une augmentation des temps de percolation avec la diminution de la température.

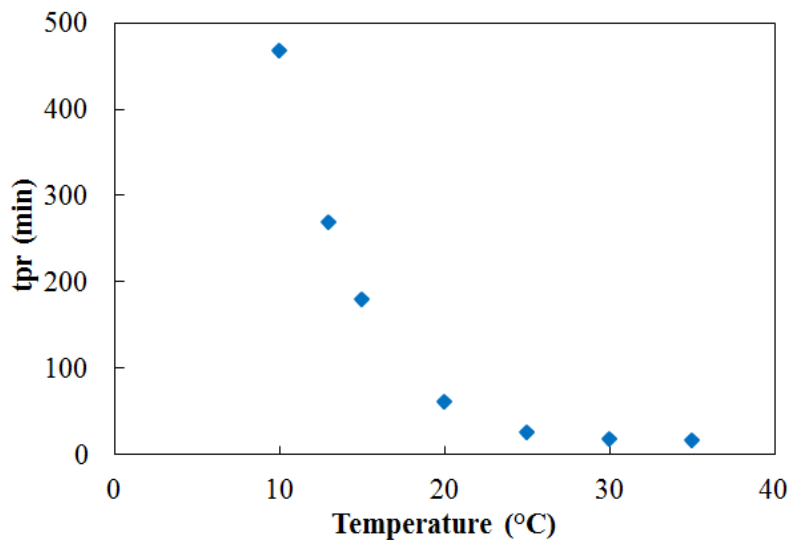


Figure 76. t_{pr} de E_{1T} à 0,07 M en NaOH dans l'échantillon à différentes températures d'essai.

2.3 Interprétation des résultats

Le premier effet de l'ajout de NaOH est d'induire la floculation des gouttelettes de bitumes, l'émulsion passe donc d'un comportement de fluide viscoélastique avec une contribution liquide dominante (cf. Chapitre 3 Paragraphe 4.2.2.1) à un comportement de fluide viscoélastique avec une contribution élastique dominante (voir Figure 72 et Chapitre 3

4.2.2.2) probablement en raison des contacts entre gouttes induits par la floculation. En conséquence, la valeur de l'angle de phase qui initialement était égale à 52° diminue à 30° . Ensuite, les gouttelettes en contact commencent à coalescer [73]–[75], [100] et à se connecter. Macroscopiquement, après un délai t_{pm} l'émulsion ne coule plus. Rhéologiquement, une augmentation progressive de l'angle de phase est observée jusqu'à sa stabilisation à une valeur plateau proche de la valeur de l'angle de phase du bitume à la même température. D'autre part, il est intéressant de noter la bonne corrélation entre les t_{pm} et les t_{pr} bien que les volumes des échantillons soit différents (15 ml dans les piluliers et 0,3 ml dans le rhéomètre). Cette observation de l'échantillon qui ne coule plus, et de l'augmentation de l'angle de phase peuvent être interprétés de la façon suivante : tant que les gouttelettes adhèrent et gardent leur individualité le module élastique domine sur le comportement rhéologique. L'élasticité est due aux films qui se forment au contact des gouttes. Macroscopiquement, lorsque le pilulier est incliné l'émulsion est capable de couler car ces films sont peu adhésifs et peuvent donc être schématisés par des liens de force faible entre les gouttelettes. Ce comportement est complètement réversible après l'arrêt de la perturbation appliquée à l'émulsion. C'est le comportement classique d'une émulsion floculée. Lorsque la coalescence se produit, la nature des liens entre les gouttelettes évolue vers la formation de canaux de bitume. Ainsi, lorsque les gouttelettes sont percolées et interconnectées, le rhéomètre devient sensible au bitume composant le réseau formé. En conséquence, l'angle de phase mesuré est proche de celui du bitume. L'eau résiduelle n'a pratiquement pas d'influence sur le comportement rhéologique. Le matériau final peut être considéré comme un système bicontinu : avec la fusion du réseau percolé, les plans supérieur et inférieur du rhéomètre sont reliés par le réseau de bitume formé par les gouttelettes interconnectées dans la phase continue aqueuse. Ainsi les deux composants (bitume et phase aqueuse) sont soumis à la même déformation lors de l'essai. Et puisque la phase aqueuse se caractérise par des modules très faibles, le comportement rhéologique du matériau bicontinu est dominé par celui du bitume. Les nouveaux liens formés semblent être beaucoup plus forts et le domaine linéaire devient beaucoup plus étendu ($\gamma_{LD} = 2\%$). Macroscopiquement, lorsque le pilulier est incliné ou si la surface de l'émulsion est sollicitée avec une spatule, la viscosité très importante du réseau interconnecté donne l'impression de la formation d'un gel qui ne coule pas sur cette échelle de temps d'observation.

Pour finir (après t_p), le réseau constitué par les gouttelettes de bitume interconnectées se contracte due à la relaxation de forme des gouttelettes coalescées et l'eau est expulsée du

réseau. En considérant que toute l'eau est expulsée le matériau final obtenu devrait être le bitume.

Le suivi rhéologique de l'angle de phase au cours de la déstabilisation s'est révélé être un bon indicateur de la cinétique de rupture de l'émulsion et permet de déterminer le temps de percolation avec une bonne précision et reproductibilité. D'autre part, l'outil rhéologique a permis un meilleur contrôle des conditions expérimentales (*i.e* évaporation de l'eau, température et dimensions de l'échantillon).

Différents paramètres ayant un impact sur la déstabilisation de l'émulsion ont été testés : la concentration en rupteur (NaOH) et la température. Plus la concentration en NaOH est élevée plus la déstabilisation est rapide. L'influence de NaOH sur la déstabilisation peut être interprétée par l'effet spécifique des ions OH^- sur les propriétés du film interfacial entre le bitume et la phase aqueuse (cf. Chapitre 3 Paragraphe 1.1.3). Les ions hydroxydes peuvent modifier les propriétés interfaciales du tensioactif synthétique, le TTAB [87], [89], [90], mais aussi celles des tensioactifs naturellement présents dans le bitume [55], [56], [69]. La température a aussi une influence importante sur la cinétique de déstabilisation, l'émulsion se déstabilise plus rapidement avec l'augmentation de la température. Ce phénomène pourrait être expliqué par la diminution de la viscosité du bitume ou bien par la diminution en fractions cristallisables dans le bitume avec la température, ces hypothèses seront discutées à nouveau dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Influence de la composition du bitume sur la stabilité des émulsions

1. Evaluation de la déstabilisation des émulsions de bitume modifié

Dans le Chapitre 4, nous avons vu que la nature du bitume a un impact important sur les mécanismes et les cinétiques de déstabilisation des émulsions. Afin d'identifier et de mieux comprendre quels paramètres dans la composition du bitume ont une influence significative sur la déstabilisation des émulsions, différentes émulsions ont été formulées avec des bitumes modifiés et le sel d'ammonium quaternaire (TTAB) (cf. Chapitre 3 Paragraphe 4.1). Le TTAB a été spécialement choisi comme tensioactif puisqu'il ne dépend pas du pH et doit permettre de mieux mettre en évidence l'influence de l'huile sur la stabilité de l'émulsion. La déstabilisation des émulsions formulées a été évaluée en appliquant les méthodologies mises en place dans le Chapitre 4. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour les émulsions de bitume stabilisées par le TTAB et composées de bitumes d'origine paraffinique et naphthénique non modifiés.

1.1 Caractérisation des bitumes modifiés

1.1.1 Analyse calorimétrique différentielle

La teneur en fractions cristallisables, notée X_c , les températures de transition vitreuse T_g ainsi que les températures de début de fusion T_{df} et de fin de fusion T_{ff} ont été déterminées par analyse calorimétrique différentielle pour les différents bitumes modifiés formulés. Le Tableau 19 regroupe l'ensemble de ces données ainsi que les résultats obtenus pour les bitumes paraffinique et naphthénique non modifiés. Les valeurs correspondent à la moyenne de deux essais.

Le pourcentage en fractions cristallisables dans les bitumes en fonction de la température a aussi été déterminé pour tous les bitumes étudiés ; les résultats sont présentés sur la Figure 77. D'une manière générale, X_c décroît avec l'augmentation de la température.

Bitume	T_g (°C)	X_c (%)	T_{df} (°C)	T_{ff} (°C)
Paraffinique	-24,4±1,2	2,5±0,1	5,0±0,2	80,5±0,7
Naphténique	-25,4±0,8	0	-	-
Paraf +5% de fluxant	-37,9±0,9	2,6±0,1	-6,2±1,5	79,1±0,1
Napht +3% de paraffine	-33,4±0,4	1,5±0,2	-0,6±0,4	51,3±1,5
Paraf +0,87% AN	-26,6±0,8	1,7±0,2	7,6±0,3	81,7±0,2
Paraf +1,70% AN	-26,0±0,0	2,0±0,0	6,1±0,1	80,3±0,8
50:50 (paraf/napht)	-26,1±1,1	0,9±0,0	11,7±0,0	76,2±0,0
75:25 (paraf/napht)	-25,9±0,8	1,5±0,5	6,7±2,9	77,8±0,2

Tableau 19. Température de transition vitreuse (T_g), teneur en fractions cristallisables (X_c), températures de début (T_{df}) et de fin de fusion (T_{ff}) pour l'ensemble des bitumes étudiés.

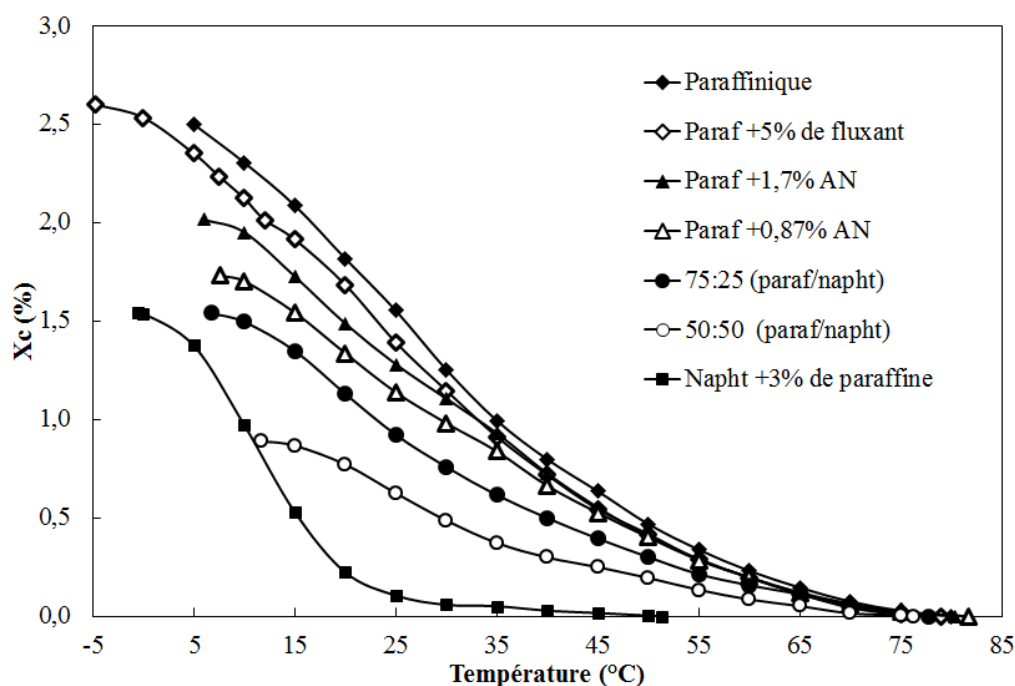


Figure 77. Evolution du pourcentage de fractions cristallisables X_c des bitumes en fonction de la température.

Influence de l'ajout de fluxant

Pour le bitume paraffinique fluxé, la fusion des fractions cristallisables est comprise entre -6,2°C et 79,1°C alors que pour le bitume paraffinique pur, elle est comprise entre 5,0°C et 80,5°C. Cela signifie que le pic endothermique de fusion est décalé vers des températures plus basses.

Influence de l'ajout de fractions cristallisables

Pour le bitume naphtéinique additivé à 3% en paraffines, la fusion des fractions cristallisables est comprise entre $-0,6^{\circ}\text{C}$ et $51,3^{\circ}\text{C}$. La plage en température de la fusion des fractions est beaucoup moins large que celle du bitume paraffinique. La Figure 78 présente le thermogramme du bitume additivé (Napht+3% de paraffine), le pic de fusion endothermique est centré vers 11°C alors que la température de fusion des paraffines commerciales se situe plutôt vers 40°C (cf. Chapitre 3 Paragraphe 2.2). D'autre part, il n'y a pas de deuxième pic de fusion comme observé sur le thermogramme de la paraffine (cf. Chapitre 3 Figure 33). Le mélange de la paraffine avec le bitume, a manifestement modifié les propriétés de l'additif car la température de fusion est plus faible et la quantité finale est inférieure à celle attendue. Le taux de fractions cristallisables calculé est égal à 1,7% au lieu de 3% initialement ajouté au bitume.

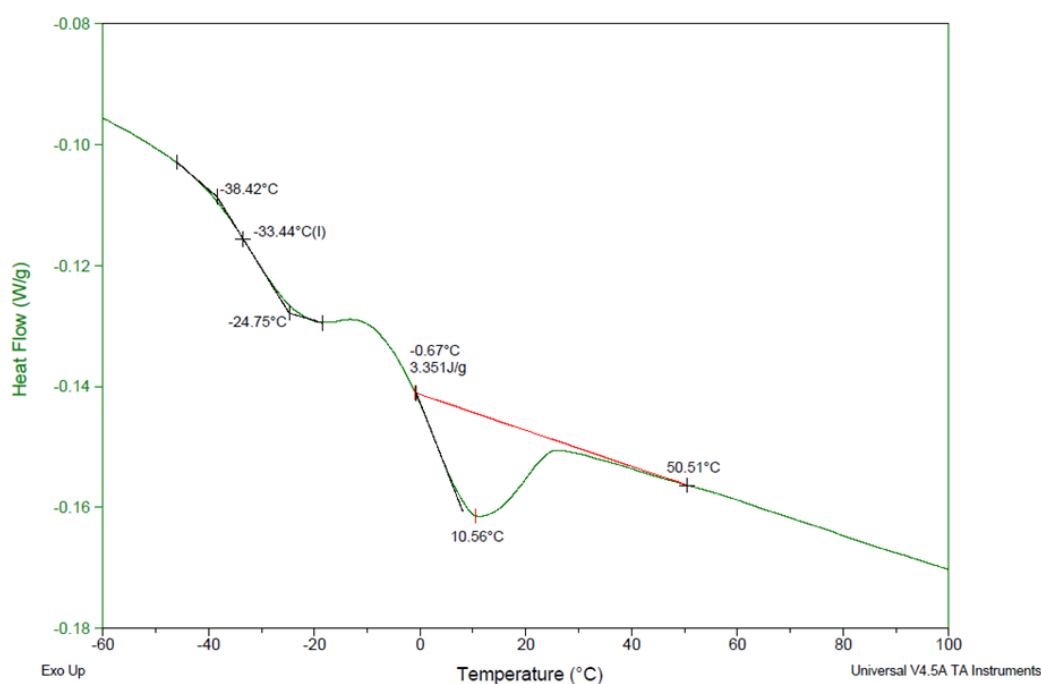


Figure 78. Thermogramme du bitume naphtéinique additivé à 3% avec la paraffine commerciale.

Influence de l'ajout d'acides naphtéiniques

En ce qui concerne les bitumes additivés avec les acides naphtéiniques, la présence d'acide a fait diminuer la proportion de fractions cristallisables. La teneur en fractions cristallisables évolue d'une valeur de 2,5% pour le bitume paraffinique pur à 1,7% et 2% après additivation, respectivement, de 0,87% et de 1,70% d'acides naphtéiniques. L'influence de l'ajout d'acides

naphténiques commerciaux sur les fractions cristallisables du bitume est donc plus importante dans le cas du liant le moins additivé (0,87%).

Enfin, pour les mélanges de bitumes purs d'origine paraffinique et naphténique, les teneurs en fractions cristallisables calculées sont inférieures à celles attendues : 1,5% contre 1,9% pour le bitume composé à 50:50 et 0,9% contre 1,3% pour le bitume composé à 75:25 (paraffinique/naphténique).

1.1.2 Indice d'acide

Les indices d'acide des bitumes formulés par additivation d'acides naphténiques et par mélanges de bitume paraffinique et naphténique ont été mesurés et comparés aux indices d'acide des bitumes paraffinique et naphténique purs.

La quantité de potasse étant une grandeur extensive et connaissant la valeur de l'indice d'acide des acides naphténiques commerciaux (242 mg de KOH/g d'acides naphténiques), les quantités d'acides naphténiques à additiver dans le bitume paraffinique ont été choisies de manière à obtenir un bitume avec le même indice d'acide que le bitume naphténique (1,70%) et un bitume avec la moitié de l'indice d'acide du bitume naphténique (0,87%).

Le Tableau 20 regroupe les valeurs mesurées d'indices d'acide ainsi que les indices d'acide théoriques attendus en se basant sur les indices d'acide du bitume paraffinique et naphténique et des acides naphténiques commerciaux.

Bitume	Indice d'acide mesuré (mg de KOH/g de bitume)	Indice d'acide théorique (mg de KOH/g de bitume)
Paraffinique	0,3±0,1	-
Naphténique	4,3±0,4	-
Paraf +0,87% AN	2,6±0,2	2,2
Paraf +1,7% AN	5,1±0,3	4,3
50:50 (paraf/napht)	2,5±0,2	2,2
75:25 (paraf/napht)	1,2±0,0	1,1

Tableau 20. Valeurs d'indice d'acide mesurés et théoriques du bitume naphténique, du bitume paraffinique, des bitumes formulés par additivation d'acides naphténiques et par mélanges de bitume paraffinique et naphténique.

1.1.3 Rhéologie

Le comportement rhéologique des différents bitumes formulés a été étudié et comparé au comportement rhéologique des bitumes purs. D'une manière générale les bitumes modifiés présentent un comportement similaire aux bitumes purs. L'additivation où les mélanges de bitumes n'ont pas d'influence significative sur le comportement rhéologique du liant.

Le bitume paraffinique fluxé est le seul liant pour lequel la rhéologie est significativement modifiée par rapport à celle du bitume paraffinique pur. La Figure 79 montre l'évolution des modules élastique et visqueux ainsi que de l'angle de phase en fonction de la température du bitume fluxé. En comparant les résultats avec ceux obtenus pour le bitume paraffinique (cf. Chapitre 3 Figure 37), il apparaît que le comportement rhéologique des deux bitumes évolue de la même manière avec la température. Cependant pour le bitume fluxé, les courbes de modules sont décalées d'une décade vers le bas en comparaison avec le bitume pur et les angles de phase sont plus élevés. L'écart entre les valeurs d'angles de phase des bitumes avec ou sans fluxant diminue néanmoins avec l'augmentation de la température : il est égal à 20° à 5°C, 5° à 30°C et 1° à 60°C.

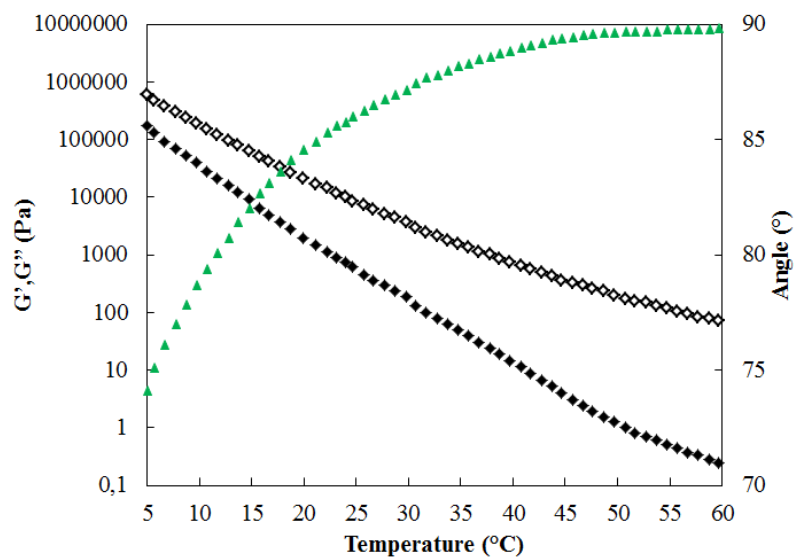


Figure 79. Evolution des modules G' (losanges pleins) et G'' (losanges vides) ainsi que de l'angle de phase (triangles) en fonction de la température pour le bitume paraffinique additivé à 5% en fluxant.

1.2 Etude de la déstabilisation des émulsions formulées avec les bitumes additivés

1.2.1 Bitume paraffinique additivé avec le fluxant

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que la température est un paramètre influant sur la cinétique de déstabilisation des émulsions et qu'avec son augmentation le phénomène tend à s'accélérer. Afin de déterminer, si cet effet est dû à l'évolution du comportement rhéologique du liant avec la température, la stabilité de l'émulsion (E_{1TF}) formulée avec le bitume fluxé a été étudiée.

La première étape de cette démarche vise à rechercher des correspondances de températures pour lesquelles les modules et l'angle de phase sont équivalents entre le bitume paraffinique et le bitume paraffinique fluxé. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 21 et montrent qu'en adaptant la température d'essai (gamme étudiée de 20°C à 25°C) du bitume fluxé le comportement rhéologique du bitume paraffinique pur peut être retrouvé.

Bitume paraffinique	Pur	Fluxé	Pur	Fluxé	Pur	Fluxé
T (°C)	20,0	7,5	22,0	10,0	25,0	12,0
G'' (Pa)	3,5.10 ⁵		1,7.10 ⁵		1,1.10 ⁵	
G' (Pa)	7,5.10 ⁴		3,4.10 ⁴		1,9.10 ⁴	
Angle de phase (°)	77		79		80	

Tableau 21. Couples de températures correspondantes entre les bitumes d'origine paraffinique pur et fluxé pour des modules (élastique et visqueux) et un angle de phase équivalent.

La seconde étape consiste à suivre rhéologiquement la déstabilisation de l'émulsion E_{1TF} dans les mêmes conditions que pour l'émulsion E_{1T} . Il s'agit des conditions de températures présentées dans le Tableau 21 (7,5°C, 10°C et 12°C) et de concentration en NaOH égale à 0,07 M dans l'échantillon. L'objectif ici étant de comparer la déstabilisation des deux émulsions aux températures pour lesquelles le comportement rhéologique du bitume est équivalent.

Le suivi rhéologique de la déstabilisation est effectué en utilisant le même protocole que celui décrit dans le paragraphe 2.1 du Chapitre 4 et qui a été appliqué à E_{1T} . La Figure 80 présente

l'évolution de l'angle de phase de E_{1TF} en fonction du temps pour les températures d'essai (7,5 ; 10 et 12°C) conduisant à des états rhéologiques équivalents entre les liants paraffiniques fluxés ou non. De la même manière que pour E_{1T} , l'angle de phase augmente progressivement avec le temps jusqu'à se stabiliser à une valeur qui semble augmenter avec l'accroissement de la température d'essai.

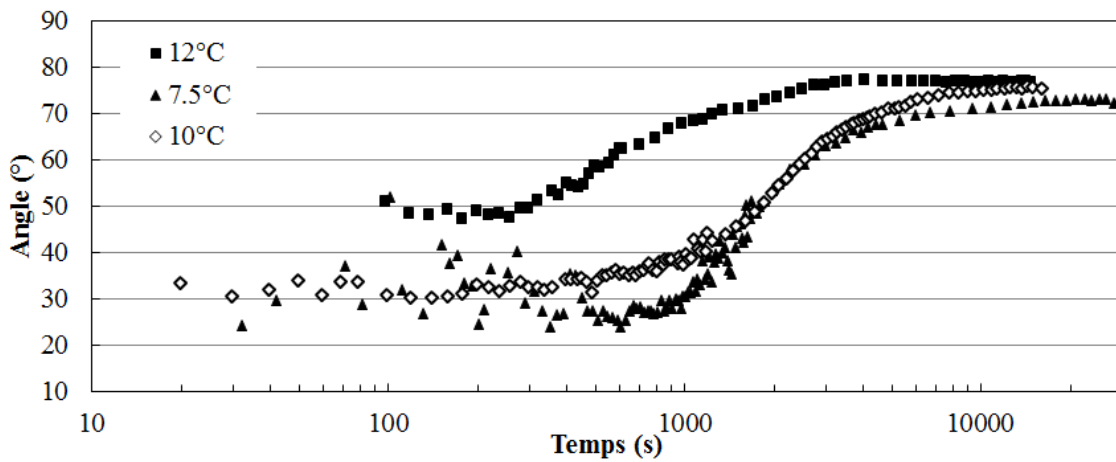


Figure 80. Evolution de l'angle de phase de E_{1TF} à 0,07 M en NaOH à différentes températures d'essai (7,5, 10 et 12°C) en fonction du temps.

Les temps de percolation rhéologiques (t_{pr}) pour les échantillons testés à 7,5°C, 10°C et 12°C sont reportés sur la Figure 81 et comparés à ceux déterminés pour E_{1T} . Il est important de signaler que l'axe des ordonnées correspond aux températures d'essai de E_{1T} et non à celles étudiées pour E_{1TF} . Les températures d'essai de E_{1TF} sont reportées sur le graphique à côté des points expérimentaux correspondants.

La Figure 81 montre clairement que les t_{pr} pour les deux émulsions aux températures correspondantes ne sont pas les mêmes bien que le comportement rhéologique des bitumes soit équivalent. Plus précisément, les t_{pr} sont plus élevés qu'attendu pour E_{1TF} et l'écart entre les valeurs augmente avec la diminution de la température d'essai. Ces résultats mettent en évidence que le comportement rhéologique du bitume n'est pas le paramètre qui gouverne majoritairement les cinétiques de déstabilisation de ces émulsions de bitume.

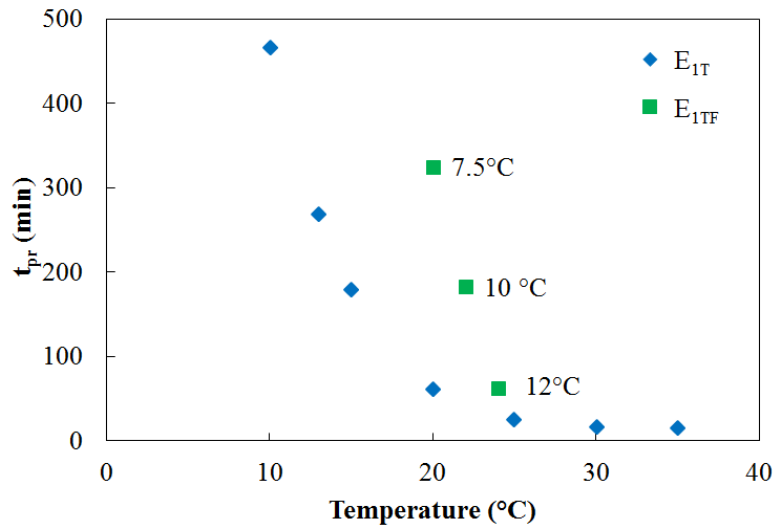


Figure 81. Temps de percolation rhéologiques (t_{pr}) déterminés pour les émulsions E_{1T} et E_{1TF} déstabilisées avec 0,07 M de NaOH à différentes températures.

La température ayant aussi une influence sur la teneur en fractions cristallisables dans le bitume, les temps de percolation rhéologiques ont aussi été représentés (Figure 82) en fonction de X_c des bitumes aux températures correspondantes et déterminé par analyse calorimétrique différentielle (Figure 77).

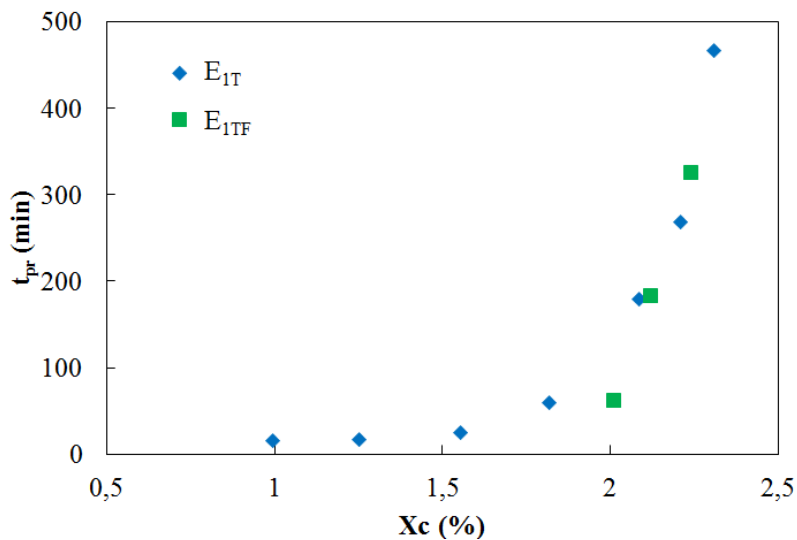


Figure 82. Evolution du temps de percolation rhéologique (t_{pr}) des émulsions E_{1T} et E_{1TF} en fonction de la teneur en fractions cristallisables dans le bitume paraffinique fluxé ou non.

Une bonne corrélation est observée sur la Figure 82 entre ces deux paramètres. Plus la teneur en fractions cristallisables est faible, plus le temps de percolation rhéologique est faible ce qui est caractéristique d'une déstabilisation rapide. Le taux de fractions cristallisables semble

donc être le paramètre influant et non le comportement rhéologique du bitume bien qu'une viscosité suffisamment importante soit nécessaire pour que le phénomène de percolation-interconnexion avec contraction homothétique soit observé (cf Chapitre 4) [100].

1.2.2 Bitume naphhténique additivé à 3% avec des paraffines

Afin de mettre en évidence l'influence des paraffines sur les mécanismes et les cinétiques de déstabilisation des émulsions de bitume, la déstabilisation de l'émulsion E_{2TP} , formulée avec le bitume naphhténique additivé avec des paraffines commerciales, présentant un pic principal de fusion centré à 40°C, a été évaluée. La déstabilisation de E_{2TP} induite par l'ajout (à différentes concentrations) de NaOH dans l'échantillon a été évaluée du point de vue macroscopique suivant le même protocole qu'appliqué dans le Paragraphe 1 du Chapitre 4 sur les émulsions E_{1T} et E_{2T} .

La déstabilisation de E_{2TP} a été évaluée à 6°C et à 25°C. Que ce soit à 6°C ou à 25°C, le comportement observé pour l'émulsion E_{2TP} est exactement le même que pour E_{2T} . L'additivation de paraffines dans le bitume n'a pas eu d'influence sur le comportement de déstabilisation de l'émulsion : l'établissement d'un réseau percolant de gouttelettes de bitume est instantané à partir d'une concentration en NaOH dans l'échantillon égale à $5 \cdot 10^{-3}$ M. En revanche pour des concentrations plus faibles en NaOH, la déstabilisation est partielle (cf. Chapitre 4 Paragraphe 1.2.2).

Ces résultats peuvent être expliqués par plusieurs phénomènes :

- Premièrement, le pourcentage de fractions cristallisables dans le bitume additivé est en réalité inférieur à la valeur attendue : 1,70% au lieu de 3,00% (Figure 77).
- L'additivation de paraffines dans le bitume a eu pour effet de diminuer leur température de fusion, le pic de fusion se situe à 10°C environ au lieu de 40°C pour la paraffine seule. Ce qui signifie qu'à 25°C (température de réalisation des essais), le taux de fractions cristallisables réel est négligeable (0,10%) et à 6°C, il reste très faible également (1,30%) (Figure 77).
- Enfin, les paraffines commerciales ne sont pas les mêmes que celles du bitume paraffinique et le bitume naphhténique contient des acides naphhténiques qui peuvent avoir une influence sur les propriétés interfaciales du bitume et donc sur les cinétiques de déstabilisation.

1.2.3 Bitume paraffinique additivé avec les acides naphthéniques commerciaux

Un autre facteur différenciant les bitumes paraffinique et naphthénique est l'acidité des bitumes (Chapitre 3 Paragraphe 3.1.1). Cette différence d'acidité (Tableau 10 du Chapitre 3) est notamment associée à la présence d'acides naphthéniques en quantité plus importante dans le bitume naphthénique (4,3 mg KOH/g de bitume) que dans le bitume paraffinique (0,3 mg KOH/g de bitume).

Deux émulsions ont donc été formulées avec le bitume paraffinique additivé avec des acides naphthéniques à différentes teneurs (0,87% et 1,70%) :

- E_{1TAN1} dont le bitume présente un indice d'acide de 2,6 mg KOH/g de bitume (Tableau 20).
- E_{1TAN2} dont le bitume présente un indice d'acide de 5,1 mg KOH/g de bitume (Tableau 20).

De même que pour E_{2TP} , la déstabilisation des émulsions E_{1TAN1} et E_{1TAN2} a été évaluée macroscopiquement en suivant le protocole décrit dans le Chapitre 4.

Pour E_{1TAN1} , le phénomène de percolation avec une contraction homothétique a été observé et des temps de percolation macroscopiques (t_{pm}) ont pu être mesurés. La Figure 83 présente les t_{pm} mesurés pour E_{1TAN1} et E_{1T} en fonction de la concentration en NaOH. Le comportement lors de la déstabilisation de E_{1TAN1} est semblable à celui de l'émulsion formulée avec le bitume paraffinique pur (E_{1T}). Plus la concentration en NaOH augmente, plus les temps de percolation sont courts. Cependant les cinétiques de déstabilisation sont plus rapides avec E_{1TAN1} qu'avec E_{1T} car les temps de percolation sont plus courts pour une même concentration en NaOH.

Avec l'émulsion E_{1TAN2} , formulée avec un bitume qui présente un indice d'acide plus important que les émulsions non additivée ou additivée à 0,87%, le comportement est différent. Dans ce cas, la percolation est instantanée à partir d'une concentration de 0,3 M en NaOH dans l'échantillon. En dessous de cette concentration, la déstabilisation est partielle. On retrouve en fait le comportement de déstabilisation de l'émulsion de bitume naphthénique pur E_{2T} mais à des concentrations en NaOH plus élevées.

L'additivation d'acides naphthéniques commerciaux (et la quantité ajoutée) dans le bitume a une influence sur les mécanismes et les cinétiques de la déstabilisation des émulsions.

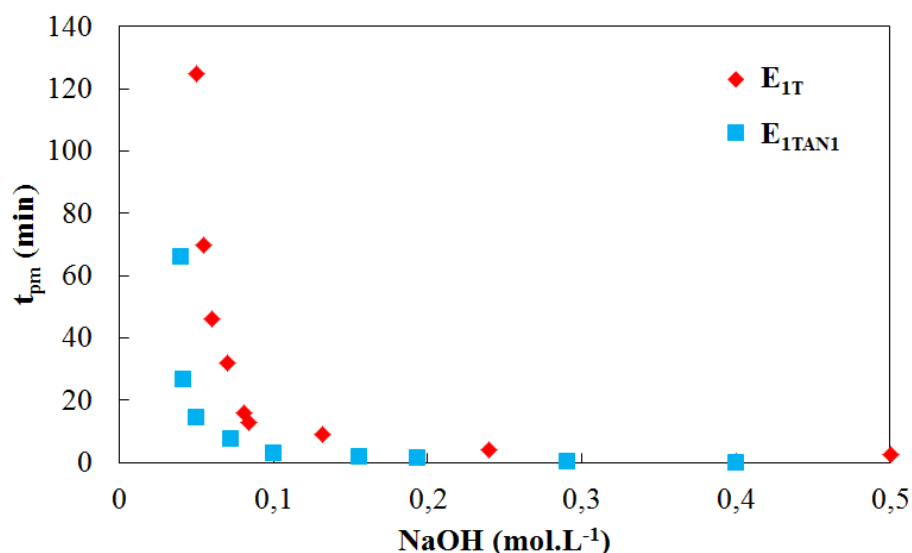


Figure 83. Temps de percolation macroscopiques (t_{pm}) des émulsions E_{1TAN1} et E_{1T} en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon.

1.3 Etude de la déstabilisation des émulsions formulées avec les mélanges de bitumes

En complément de l'additivation du bitume par des acides naphthéniques commerciaux, du bitume naphthénique a été mélangé au bitume paraffinique à deux teneurs différentes (25% et 50%). Les liants ont été émulsifiés et le comportement lors de la déstabilisation des émulsions $E_{50/50T}$ et $E_{75/25T}$ a été évalué de la même manière que précédemment.

Pour l'échantillon $E_{50/50T}$, la percolation-interconnexion est totale et instantanée à partir d'une concentration en NaOH dans l'émulsion égale à 1.10^{-3} M. Le comportement se rapproche de celui de E_{2T} mais à partir d'une concentration en NaOH plus faible. En effet, la déstabilisation de E_{2T} est totale à partir de 5.10^{-3} M. Le bitume composé pour moitié des liants d'origine paraffinique et naphthénique, semble donc plus réactif que les deux bitumes purs seuls puisque l'émulsion se déstabilise à des concentrations en NaOH plus faibles.

Avec le liant $E_{75/25T}$, le comportement à la déstabilisation s'intercale entre celui du bitume paraffinique et celui du naphthénique :

- La percolation totale est observée dans l'échantillon à partir de 9.10^{-3} M en NaOH.
- Des temps de percolation macroscopique ont pu être mesurés et sont présentés sur la Figure 84 ; ils restent cependant bien inférieurs à ceux mesurés avec E_{1T} (estimé à 10 min au maximum pour une concentration en NaOH égale à 9.10^{-3} M) (Figure 84).

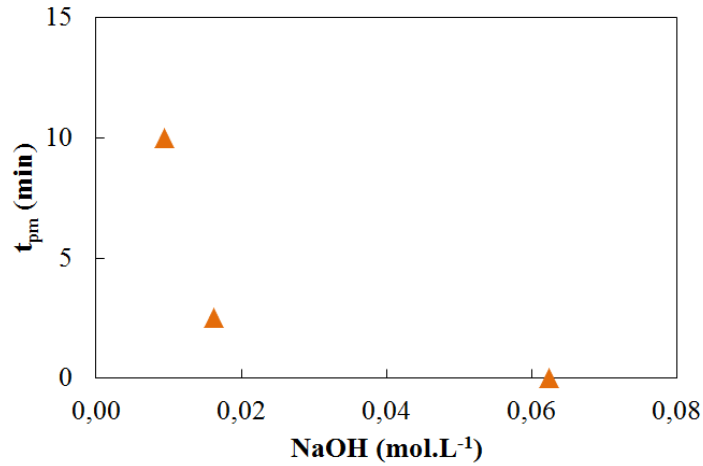


Figure 84. Temps de percolation macroscopique (t_{pm}) de $E_{75/25T}$ en fonction de la concentration en NaOH dans l'échantillon.

1.4 Suivi rhéologique de la déstabilisation

La déstabilisation des émulsions E_{1TAN1} et $E_{75/25T}$ a été évaluée rhéologiquement à 25°C. Il a été possible d'étudier ces matériaux car un temps de percolation macroscopique supérieur à 5 min a pu être mesuré. On rappelle ici qu'il s'agit du temps nécessaire pour préparer l'échantillon et l'installer dans le rhéomètre pour réaliser le suivi *in situ* de la déstabilisation. Pourtant l'obtention du phénomène de percolation au sein du rhéomètre, s'est avérée très difficile pour les deux émulsions étudiées. En effet, avec E_{1TAN1} , la percolation totale n'a pas été obtenue à chaque fois, bien qu'elle soit observée macroscopiquement dans l'échantillon dans lequel l'émulsion a été prélevée avant le chargement dans le rhéomètre. Trois cas de figure ont été observés :

- L'émulsion ne se déstabilise pas du tout et l'échantillon reste fluide bien après que le temps de percolation macroscopique ait été atteint.
- La percolation est partielle, on observe une « pastille » d'émulsion percolée dans le rhéomètre mais il reste une quantité d'émulsion qui ne s'est pas déstabilisée ; ce qui empêche la mesure des modules élastique et visqueux et de l'angle de phase.
- La percolation totale se produit et l'évolution de la déstabilisation par l'outil rhéologique peut être mesurée en fonction du temps.

Différentes hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces phénomènes :

- Une sollicitation mécanique trop importante de l'échantillon lors du chargement dans le rhéomètre (prélèvement et dépôt dans le rhéomètre et compression de l'échantillon durant la descente du plateau supérieur).

- La température de préparation peut varier, puisque la salle où les pesées sont effectuées est non climatisée, contrairement à celle du rhéomètre (fixée à 25°C), or la température a un effet très important sur les cinétiques de déstabilisation (cf. Paragraphe 2.2.2 du Chapitre 4).

Tous ces effets ont ainsi pu empêcher la réalisation d'une percolation totale de l'émulsion. Cependant, les essais réalisés avec l'émulsion de bitume paraffinique E_{1T} ont été à chaque fois concluants, l'apport en acides naphthéniques par l'ajout d'un additif commercial doit donc aussi avoir un effet sur ces phénomènes.

Avec $E_{75/25T}$, la difficulté réside dans le fait que les temps de percolation macroscopique sont très courts. Néanmoins en se plaçant à une concentration en NaOH de 9.10^{-3} M, le suivi rhéologique de la déstabilisation a pu être réalisé.

La Figure 85 présente les résultats de suivi rhéologique (par l'angle de phase) de la déstabilisation au cours du temps pour les émulsions E_{1TANI} et $E_{75/25T}$ dans le cas où la percolation totale dans le rhéomètre a eu lieu. Elle intervient pour une concentration en NaOH de 5.10^{-2} M pour l'émulsion E_{1TANI} et 9.10^{-3} M pour l'émulsion $E_{75/25T}$. Comme lors de l'étude rhéologique de la déstabilisation de l'échantillon E_{1T} (cf. Chapitre 4 Paragraphe 2.1), l'angle de phase se stabilise aux alentours de 78° qui correspond à la valeur de l'angle de phase du bitume à 25°C.

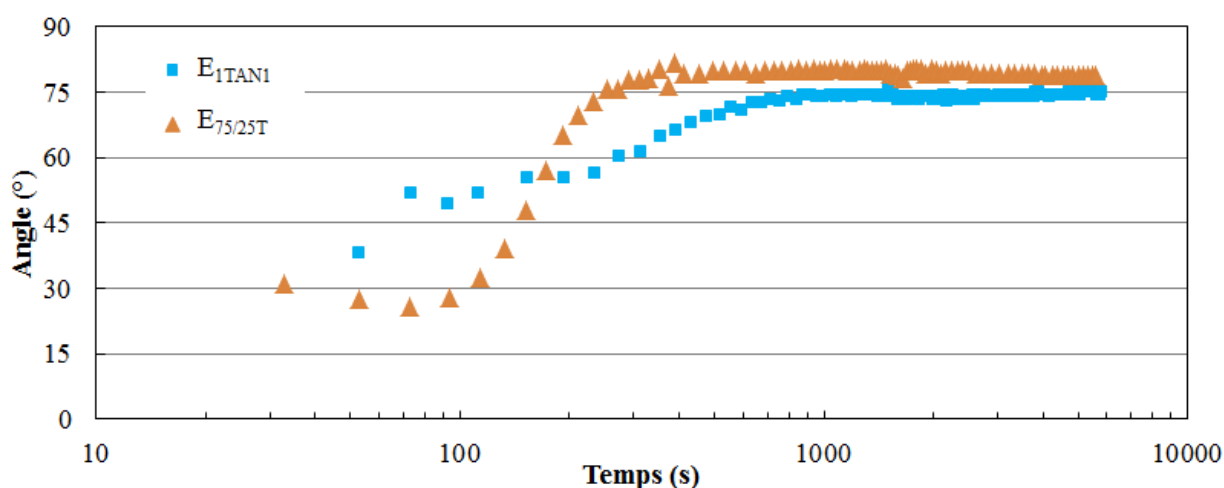


Figure 85. Evolution de l'angle de phase en fonction du temps des émulsions E_{1TANI} et $E_{75/25T}$ déstabilisées respectivement avec une concentration en NaOH de 5.10^{-2} M et 9.10^{-3} M.

Les temps de percolation rhéologiques correspondants sont présentés dans le Tableau 22 les valeurs obtenues sont proches des temps de percolation macroscopiques. La méthode de

mesure des temps de percolation est donc validée ici, cependant la reproductibilité de la mesure est très aléatoire due aux difficultés expérimentales rencontrées pour obtenir un échantillon qui percole avec une contraction homothétique dans le rhéomètre.

Emulsion	t_{pr} (min)	t_{pm} (min)
E_{1TAN1}	18	15
E_{75/25T}	11	10

Tableau 22. t_{pr} et t_{pm} correspondants mesurés pour les émulsions E_{1TAN1} et E_{75/25T} à une concentration en NaOH respectivement égale à 5.10⁻² M et 9.10⁻³ M dans l'échantillon.

1.5 Interprétation des résultats

1.5.1 Mise en évidence de l'influence des fractions cristallisables

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la température a une influence importante sur les cinétiques de déstabilisation de l'émulsion de bitume paraffinique pur E_{1T}; plus la température d'essai augmente plus l'émulsion se déstabilise rapidement. Or la température joue principalement sur deux paramètres intrinsèques du bitume : sa rhéologie et sa teneur en fractions cristallisables. Afin de déterminer lequel de ces paramètres a une influence prépondérante sur le mécanisme et la cinétique de déstabilisation, une émulsion a été formulée avec le bitume paraffinique fluxé (E_{1TF}) et son comportement lors de la déstabilisation en fonction de la température a été évalué et comparé à celui de E_{1T}.

Les résultats obtenus montrent un décalage de comportement entre le bitume paraffinique et le bitume paraffinique fluxé qui peut être compensé en travaillant à plus basse température avec le bitume fluxé que celui pur (Tableau 21). A comportement rhéologique identique des liants (c'est à dire à des températures différentes), les cinétiques de déstabilisation des deux émulsions sont très différentes (Figure 81) et il n'y a pas une bonne corrélation des résultats. Ce constat révèle que la rhéologie du bitume n'est donc pas le paramètre déterminant pour la déstabilisation. Cependant, en interprétant les résultats obtenus (temps de percolation rhéologiques) en fonction de la teneur en fractions cristallisables (Figure 82), une très bonne corrélation a pu être obtenue, plus X_c diminue plus la cinétique de déstabilisation est rapide. La présence de fractions cristallisables semble donc être un paramètre important à considérer pour comprendre les mécanismes et cinétiques de déstabilisation des émulsions de bitume.

1.5.2 Bilan sur le comportement de déstabilisation des émulsions de bitume modifié

D'une manière générale, la modification des bitumes par additivation ou par mélange des bitumes paraffinique et naphtéinique a eu un impact sur les mécanismes et les cinétiques de déstabilisation des différentes émulsions formulées. Le Tableau 23 présente un récapitulatif des comportements de déstabilisation observés.

émulsion	C_{NaOH} (mol.L ⁻¹)	Comportement de déstabilisation	Xc à 25°C (%)
E_{1T}	5.10^{-1}	[NaOH] ≥ C_{NaOH} t_p inférieur à 3 min	1,55
E_{1TAN1}	1.10^{-1}		1,14
E_{75/25T}	$1,6.10^{-2}$		0,92
E_{2T}	5.10^{-3}	[NaOH] ≥ C_{NaOH} Percolation-interconnexion instantanée	0,00
E_{2TP}	5.10^{-3}		0,11
E_{1TAN2}	3.10^{-1}		1,28
E_{50/50T}	1.10^{-3}		0,63

Tableau 23. Récapitulatif du comportement de déstabilisation des différentes émulsions de bitume modifié formulées.

Deux comportements principaux ont été observés :

- A. Phénomène de percolation avec un temps de percolation mesuré dépendant de la concentration en NaOH qui correspond au comportement de l'émulsion de bitume paraffinique pur E_{1T}.
- B. Phénomène de percolation instantanée et totale à partir d'une concentration en NaOH seuil qui correspond au comportement de l'émulsion de bitume naphtéinique pur E_{2T}.

Plus la teneur en fractions cristallisables est faible plus le comportement se rapproche de celui de l'émulsion de bitume naphtéinique (type A), et inversement : plus cette teneur est élevée plus le comportement se rapproche de celui de l'émulsion de bitume paraffinique (type B). On peut noter cependant qu'avec l'émulsion E_{1TAN2}, qui présente un taux de fractions cristallisables élevé, un comportement de type A est observé. En revanche, la concentration critique en NaOH à partir de laquelle la percolation instantanée est observée est relativement élevée par rapport aux autres systèmes et est plutôt de l'ordre de grandeur du comportement de type B. De plus en dessous de ce seuil l'émulsion ne se déstabilise pas, on a donc un effet stabilisant par rapport à E_{1T}. D'autre part il est intéressant de noter que le comportement de

l'émulsion E_{1TAN1} est très différent de celui de E_{1TAN2} . L'émulsion présente un comportement de déstabilisation de type A avec des cinétiques accélérées par rapport à E_{1T} alors que la concentration en acides naphthéniques additivés est moins importante. Ceci peut s'expliquer par l'influence de l'additivation sur le taux de fractions cristallisables, en effet, à 0,87% d'acides naphthéniques additivés dans le bitume, X_c est plus faible qu'à 1,17% d'acides naphthéniques additivés (Tableau 23). Cependant, les fractions cristallisables n'expliquent pas à elles seules les phénomènes provoqués par l'additivation d'acides naphthéniques puisque qu'avec E_{1TAN2} , on observe un effet stabilisant mais pas de temps de percolation. Les acides naphthéniques commerciaux ont donc une influence sur les phénomènes interfaciaux et à une concentration suffisante, ils contribuent à la stabilisation de l'émulsion.

Dans le cas des émulsions de bitume formulées avec les mélanges paraffinique/naphthénique plus la proportion en bitume naphthénique est élevée plus la déstabilisation est rapide et se rapproche du comportement de type B ; ce qui est le résultat attendu. Il est intéressant aussi de noter qu'avec une faible proportion en bitume naphthénique (25%) les cinétiques de déstabilisation sont accélérées de façon importante, les temps de percolation sont très rapides, une dizaine de minutes au maximum (Figure 84). De même que précédemment, la diminution du taux de fractions cristallisables doit contribuer à l'augmentation des cinétiques mais ne peut pas tout expliquer, il doit aussi il y avoir un effet des molécules tensioactives présentes dans le bitume naphthénique.

Pour conclure, il est intéressant de retenir que l'on retrouve une bonne corrélation entre les cinétiques de déstabilisation des émulsions et les taux de fractions cristallisables dans les bitumes. Cependant, d'autres paramètres semblent intervenir :

- A une concentration suffisante dans le bitume (1,70%), les acides naphthéniques commerciaux ont un effet stabilisant sur l'émulsion alors qu'à une concentration plus faible (0,87%) elles peuvent avoir l'effet inverse.
- Dans le cas des mélanges de bitumes, la présence de bitume naphthénique accélère de façon importante les cinétiques même à des proportions relativement faibles (25%).

1.6 Conclusion

Les essais réalisés avec les émulsions de bitume modifié ont permis de mettre en évidence l'effet stabilisant de la présence de fractions cristallisables. Dans la littérature, il a été montré que les cristaux de matière grasse peuvent affecter la stabilité des émulsions de différentes manières. Par exemple Thivilliers *et al.* [27] ont montré qu'il existe une proportion de

fractions cristallisables (environ 15%) pour laquelle la probabilité de déstabilisation des émulsions de matière grasse laitière dans l'eau est la plus grande. Au contraire, Rousseau *et al.* [26] ont mis en évidence l'effet stabilisant de la présence de cristaux de matière grasse adsorbés à l'interface huile-eau dans le cas d'émulsions huile-dans-eau. Pour les formules étudiées dans le cadre de nos travaux, les fractions cristallisables semblent freiner la déstabilisation des émulsions de bitume. Plus le taux de fractions cristallisables est élevé plus le comportement lors de la déstabilisation se rapproche de celui de l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB pour laquelle un temps de percolation peut être mesuré et qui dépend de la concentration en NaOH dans l'émulsion. Inversement, plus le taux de fractions cristallisables est faible plus le comportement se rapproche de celui de l'émulsion de bitume naphtéinique qui se caractérise par une rupture instantanée de l'émulsion à partir d'une concentration seuil et très faible en NaOH.

Cependant, la présence de fractions cristallisables dans le bitume ne parvient pas à expliquer tout le phénomène de déstabilisation, d'autres paramètres semblent intervenir. Dans le cas des mélanges de bitumes, la présence de bitume naphtéinique accélère de façon importante les cinétiques de déstabilisation même à des proportions relativement faibles (25%), il y a donc dans la composition du bitume naphtéinique des éléments favorisant la déstabilisation de l'émulsion. De plus dans le cas du bitume paraffinique additivé avec des acides naphtéiniques commerciaux, nous avons mis en évidence que les acides peuvent influencer sur la cinétique de déstabilisation en fonction de leur concentration dans le bitume.

2. Etude des transferts de molécules à l'interface bitume/phase aqueuse.

En fonction de la composition du bitume, les comportements de déstabilisation des émulsions sont différents avec l'ajout de NaOH, il y a donc des composés au sein du bitume qui influencent le comportement à l'interface huile/eau. La deuxième partie de ce chapitre a donc pour objectif de mettre en évidence d'éventuels transferts de molécules du bitume vers la phase aqueuse en fonction du pH et d'identifier leur activité interfaciale et leur nature par mesure de tensiométrie.

2.1 Mise en place du protocole

2.1.1 Choix des systèmes

Les transferts de molécules ont été étudiés entre, d'une part les bitumes paraffinique et naphtéinique et, d'autre part, les deux phases aqueuses formulées avec le TTAB et le tensioactif de type diamine à différents pH. La concentration en tensioactif est fixée à 5 CMC dans les phases aqueuses formulées avec les deux tensioactifs et l'ensemble des essais ont été réalisés à une température de 40°C afin de se placer dans les conditions industrielles d'utilisation des émulsions de bitume. Le pH des phases aqueuses est ajusté à l'aide des solutions de NaOH et de HCl à 1 M. Des essais ont aussi été réalisés avec le bitume paraffinique additivé à 0,87% en acides naphtéiniques et la phase aqueuse de TTAB. Le Tableau 24 récapitule les différents systèmes étudiés.

Système	Bitume	Phase aqueuse	pH initial de la phase aqueuse
Paraffinique/TTAB	Paraffinique	TTAB 5 CMC	2, 5, 7, 9 et 12
Naphtéinique/TTAB	Naphtéinique	TTAB 5 CMC	2, 5, 7, 9 et 12
Paraffinique/diamine	Paraffinique	Diamine 5 CMC	2, 5, 7, 9 et 12
Naphtéinique/diamine	Naphtéinique	Diamine 5 CMC	2, 5, 7, 9 et 12
Paraf+0,87% AN/TTAB	Paraf+0,87% AN	TTAB 5 CMC	12

Tableau 24. Composition des différents systèmes étudiés.

2.1.2 Méthodologie

2.1.2.1 Fabrication de l'émulsion

Afin d'augmenter la surface d'échange entre le bitume et la phase aqueuse pour favoriser les transferts de molécules, des émulsions ont été formulées avec les bitumes et les différentes phases aqueuses à différents pH initiaux, notés pHi.

Les émulsions ont été fabriquées à l'Ultra Turrax® et à une fraction massique en bitume dispersé de 35% en appliquant le protocole décrit ci-après.

Une masse de 95 g de phase aqueuse a été préalablement chauffée à 80°C puis versée dans un bécher de 150 ml. Le bécher est placé dans un bain de sable sur une plaque chauffante afin de maintenir la température de la phase aqueuse. L'Ultra Turrax est mis en route à une vitesse de 900 tours/min et une masse de 51 g de bitume (de grade 160/220), préalablement chauffée à 110°C, est ajoutée progressivement à la phase aqueuse pour fabriquer l'émulsion de bitume. L'agitation mécanique est maintenue ainsi pendant 1 à 2 minutes. Ensuite les émulsions formulées (cf. Tableau 24) ont été stockées à 40°C en étuve.

2.1.2.2 Récupération de la phase aqueuse

Afin d'optimiser le transfert éventuel des molécules à l'interface bitume-eau, l'émulsion a été stockée pendant 4 jours à 40°C après fabrication. Nous l'avons centrifugée pour en récupérer la phase aqueuse. L'étape de centrifugation a été effectuée pendant 25 min à une vitesse de 14 000 tours/min et à 40°C. Une fois la phase aqueuse récupérée, elle a été centrifugée à nouveau dans les mêmes conditions afin d'éliminer les éventuels résidus de bitume restés après la première centrifugation. Le pH final, noté pHf, de la phase aqueuse est mesuré un jour après la séparation.

Un changement de coloration est progressivement observé avec l'augmentation du pH initial (pHi) de la phase aqueuse. La coloration passe du jaune clair au marron foncé à mesure que le pH initial de la phase aqueuse augmente (Figure 86). Un transfert de molécules a donc effectivement eu lieu.

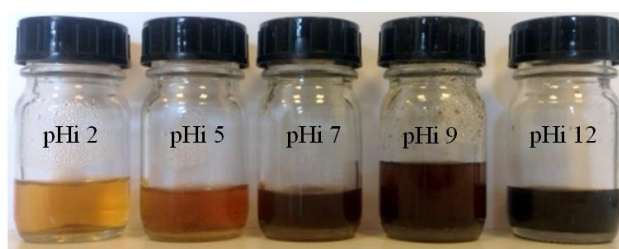


Figure 86. Evolution de la couleur de la phase aqueuse avec l'augmentation du pHi.

2.1.2.3 Mesure de tension superficielle phase aqueuse/air

Les mesures de tension superficielle ont été effectuées sur les phases aqueuses récupérées selon le protocole décrit précédemment et schématisé dans la Figure 87. Les essais ont été réalisés selon la méthode de la goutte pendante à 40°C (cf. Chapitre 2 Paragraphe 3.1). Les valeurs de tension de surface sont obtenues à partir d'une moyenne de 15 mesures sur 15 gouttes.

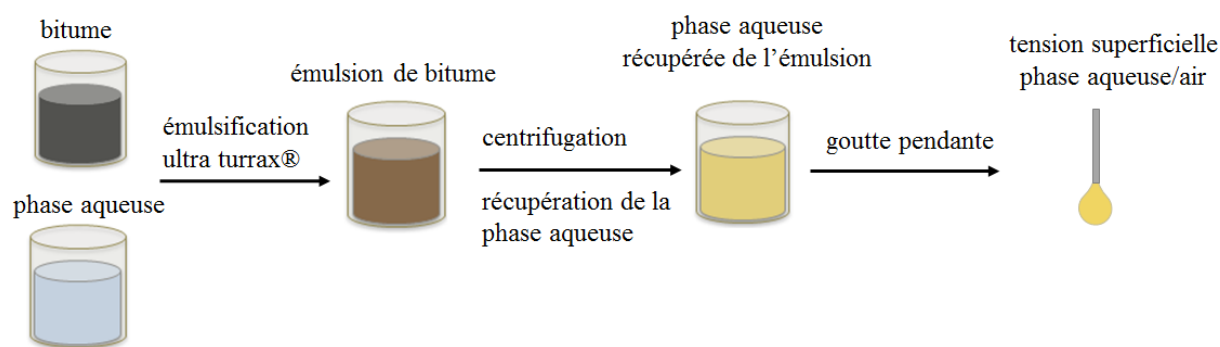


Figure 87. Protocole de la mesure de tension superficielle phase aqueuse/air.

2.1.2.4 Mesure de tension interfaciale phase organique/eau

Afin de mieux identifier les différentes molécules ayant pu être transférées de la phase bitumineuse vers la phase aqueuse de l'émulsion, des essais de solubilité ont été réalisés avec les phases aqueuses récupérées après centrifugation et des solvants de différentes polarités. Le toluène et un mélange toluène/n-heptane à 50:50 de polarité plus faible ont été utilisés. Deux séries d'essais ont été conduites : une en ajoutant 5 ml de toluène à 3 ml de phase aqueuse et l'autre en ajoutant 5 ml du mélange de toluène/n-heptane à 3 ml de phase aqueuse. Les mélanges ont été ensuite agités manuellement pendant 1 minute puis séparés en deux phases par centrifugation pendant 20 minutes à 15 000 tours/min et à 40°C.

Les phases organiques ainsi récupérées ont été utilisées pour réaliser des mesures de tension interfaciale phase organique/eau distillée afin de mettre en évidence le passage de molécules de la phase aqueuse vers la phase organique pour lesquelles elles ont plus d'affinité. La Figure 88 synthétise le protocole mis en place pour les mesures de tension interfaciale phase organique/eau distillée.

Les mesures ont été effectuées avec le tensiomètre en mode goutte montante, la phase organique ayant une densité plus faible que celle de l'eau. Les essais ont tous été réalisés à 40°C et les valeurs obtenues de tension interfaciale résultent de la moyenne de 15 mesures sur 15 gouttes.

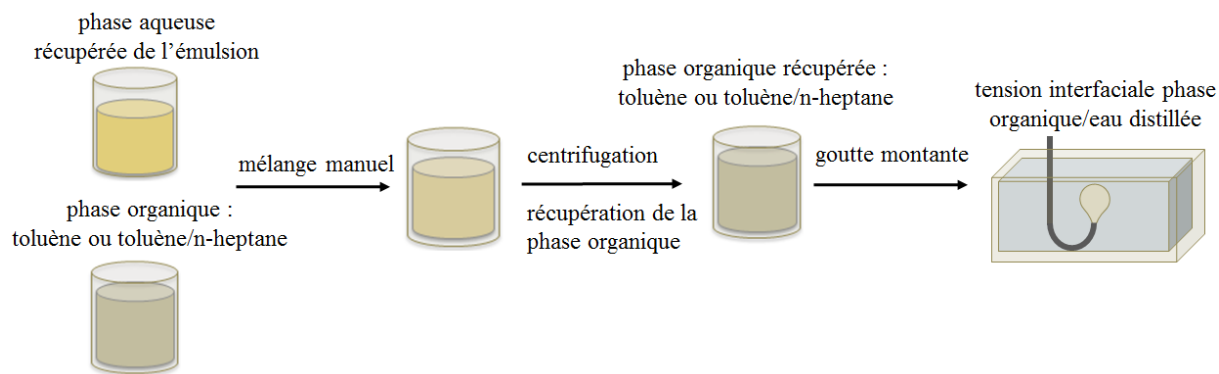


Figure 88. Protocole de la mesure de tension interfaciale phase organique/eau distillée.

2.2 Résultats obtenus

2.2.1 Evolution du pH de la phase aqueuse après la mise en contact avec le bitume

Avec les valeurs de pH initial (pHi) des phases aqueuses et de pH final (pHf) mesurées un jour après récupération, les courbes pHf en fonction de pHi ont été tracées pour chaque système étudié (Tableau 24). Ces courbes sont présentées sur la Figure 89. Elles permettent de mettre en évidence les échanges acido-basiques entre le bitume et la phase aqueuse en fonction du pH.

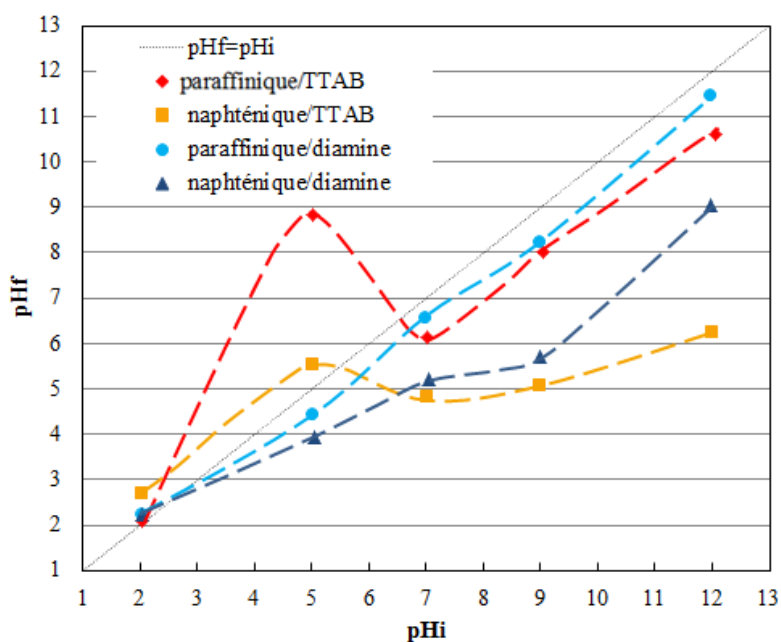


Figure 89. Evolution de pHf en fonction de pHi pour les différents systèmes bitume/phase aqueuse étudiés. Les courbes tracées sont des guides visuels.

Phases aqueuses constituées de TTAB

Pour les phases aqueuses composées de TTAB, on remarque d'abord qu'à pHi acide, le pHf a tendance à être plus élevé. Cette observation met en évidence la présence de molécules basiques dans le bitume qui est d'ailleurs plus important avec le bitume paraffinique. En effet pour un pHi égal à 5,00, le pHf du système paraffinique/TTAB est de 8,84 alors qu'il n'est que de 5,53 pour le système naphthénique/TTAB.

On remarque ensuite qu'à pHi basique, les pHf sont plus faibles. Cela signifie que des molécules acides présentes dans le bitume réagissent et l'effet est ici plus important en présence du bitume naphthénique ; à pHi de 12 le pHf correspondant est de 6,25, ces résultats sont en accord avec les valeurs mesurées d'indice d'acide des liants ; le bitume naphthénique étant plus acide que le paraffinique (Tableau 20).

Phases aqueuses constituées du tensioactif de type diamine

Avec les phases aqueuses formulées avec le tensioactif de type diamine, le pHf est toujours inférieur au pHi. La Figure 89 indique que l'écart observé par rapport à la droite représentant l'égalité entre pH final et pH initial est plutôt faible et constant pour le bitume paraffinique comparé au bitume naphthénique où l'écart tend à s'accroître avec l'augmentation du pH. Ce phénomène s'explique à nouveau par l'acidité du bitume naphthénique.

Influence des tensioactifs et de l'origine du bitume

La Figure 89 montre que les écarts entre les pH initiaux et finaux sont moins importants pour les formules avec le tensioactif de type diamine qu'avec celles contenant du TTAB. Deux phénomènes pourraient expliquer ces résultats :

- Le couple ammonium/amine joue le rôle d'une solution tampon.
- A partir de pH 9 (correspondant au pKa de la diamine), la majorité des fonctions ammonium du tensioactif sensible au pH sont déprotonées, l'émulsification du bitume dans la phase aqueuse continue n'est plus optimale, ce qui limite la quantité d'interface entre les deux phases et ralentit les transferts de molécules. Cependant le contact établi entre les deux phases correspond à une durée supérieure à 4h, il est donc improbable que cet effet cinétique soit responsable de l'observation.

Enfin, dans le cas des phases aqueuses (naphthénique/TTAB et naphthénique/diamine) mises en contact avec le bitume naphthénique, les deux courbes présentent chacune un plateau pour des valeurs de pH finaux compris entre 4,8 et 5,6. Cet effet peut être imputé aux acides

naphténiques et à leurs bases conjuguées (les naphténiates) présents dans le bitume qui modifient le pH de la phase aqueuse après leur transfert ou leur adsorption à l'interface. Les valeurs de ces plateaux sont voisines du pKa supposé des acides naphténiques qui se situe aux alentours de 5 [54].

2.2.2 Résultats de tensiométrie

2.2.1.1 Tension superficielle des phases aqueuses aux différents pH

Dans un premier temps, les tensions superficielles des phases aqueuses avant et après mise en contact avec les bitumes ont été mesurées. La Figure 90 présente les valeurs de tension superficielle des phases aqueuses composées de TTAB aux différents pH. Le TTAB n'étant pas pH dépendant, sa tension superficielle reste constante quel que soit le pH, soit environ 36 mN.m^{-1} . En ce qui concerne les phases aqueuses de TTAB après mise en contact avec le bitume paraffinique ou naphténiques, il n'y a pas de variation significative de la tension superficielle par rapport à la valeur initiale qui reste comprise entre 34 et 36 mN.m^{-1} . Ce résultat montre que la phase colorée ne contient pas ou peu de molécules aptes à s'adsorber en déplaçant le TTAB.

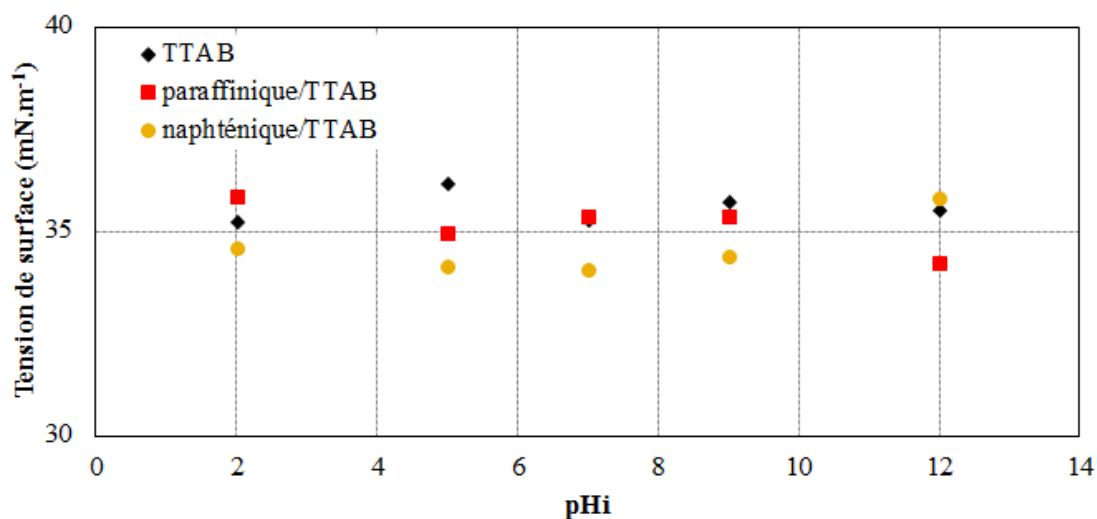


Figure 90. Evolution de la tension superficielle des phases aqueuses de TTAB en fonction du pH initial avant et après mise en contact avec les bitumes.

Les résultats de tension superficielle des phases aqueuses du tensioactif de type diamine sont présentés sur la Figure 91 en haut. A partir de pHi 10,5, on constate une forte augmentation de la tension superficielle qui est principalement due à la déprotonation du tensioactif aminé et

qui se traduit par une baisse de son activité interfaciale. Dans le cas des phases aqueuses récupérées après émulsification et centrifugation, les tensions superficielles sont supérieures à celle de la phase aqueuse initiale et l'écart augmente avec l'augmentation du pH_i jusqu'à pH 9. Cependant il est intéressant de noter qu'à partir de pH_i 9 dans le cas du bitume naphtéinique, l'augmentation de la tension superficielle est plus faible par rapport à celle du bitume paraffinique. Ceci peut s'expliquer par le fait que le pH_f de la phase aqueuse mise en contact avec le bitume naphtéinique est inférieur au pH_f de la phase aqueuse mise en contact avec le bitume paraffinique ce qui est dû à l'acidification de la phase aqueuse par les molécules acides du bitume naphtéinique. Cet effet est mis en évidence sur la Figure 91 en bas pour laquelle les valeurs de tension superficielle sont représentées en fonction du pH_f .

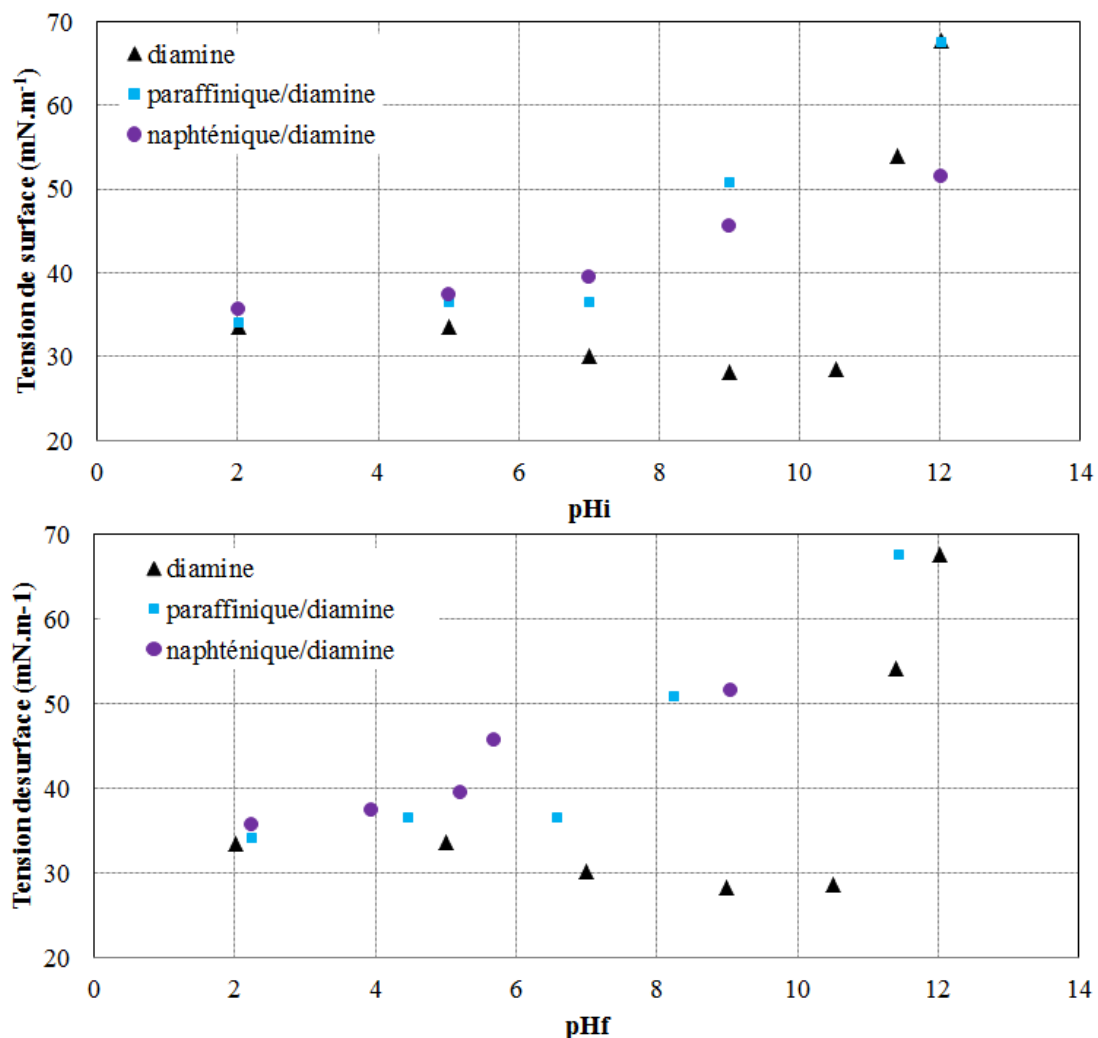


Figure 91. Evolution de la tension superficielle en fonction du pH initial (en haut) et en fonction du pH final (en bas) des phases aqueuses de tensioactif de type diamine avant et après mise en contact avec les bitumes.

2.2.1.2 Tension interfaciale des phases organiques aux différents pH

Tension interfaciale entre l'eau distillée et les phases organiques pures

Les tensions interfaciales du toluène et du mélange toluène/n-heptane dans l'eau ont d'abord été mesurées. Les valeurs obtenues sont égales à $29,0 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le toluène et de $46,0 \pm 1,0 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le mélange toluène/n-heptane.

Tension interfaciale entre les phases organiques mises en contact avec les aqueuses constituées de TTAB et l'eau distillée (voir schéma de principe de la Figure 88)

La Figure 92 et la Figure 93 présentent les résultats de mesures de tension interfaciale des phases organiques mises en contact avec les phases aqueuses de TTAB en fonction du pH_i. Pour le système paraffinique/TTAB, la tension de surface du toluène mis en contact avec la phase aqueuse est plus élevée que celle du toluène pur avec l'eau distillée pour tous les pH testés ; à pH_i de 5 l'augmentation est plus importante, la tension interfaciale est de 42 mN.m^{-1} (Figure 92). En ce qui concerne le mélange toluène/n-heptane, les tensions de surfaces sont plus faibles après la mise en contact avec la phase aqueuse (Figure 93). Cependant la diminution est moins importante à pH 5. La présence de molécules basiques issues du bitume permet d'expliquer la variation de pH observée (pH_f de la phase aqueuse égal à 9) mais pas l'augmentation de la tension de surface. D'autre part ces molécules semblent avoir une meilleure affinité pour la phase toluène que pour le mélange toluène/n-heptane, en effet, dans le cas du mélange de solvants, la modification de la tension de surface est très faible à pH 5. Un autre type de molécule doit aussi être transféré vers la phase aqueuse puisqu'une baisse de la tension interfaciale du toluène/n-heptane est aussi observée, ces molécules semblent donc avoir une bonne affinité avec le mélange de solvants.

Pour le système naphénique/TTAB que ce soit avec le toluène ou le mélange toluène/n-heptane, une diminution importante de la tension interfaciale à pH 12 peut être observée sur les Figure 92 et Figure 93. Ce phénomène peut être imputé à la présence de molécules acides tensioactives du bitume comme les acides naphéniques. Ces molécules seraient donc passées du bitume à la phase aqueuse puis de la phase aqueuse à la phase organique. Ces molécules semblent donc solubles dans le toluène et le mélange toluène/n-heptane contrairement au TTAB qui lui reste dans la phase aqueuse.

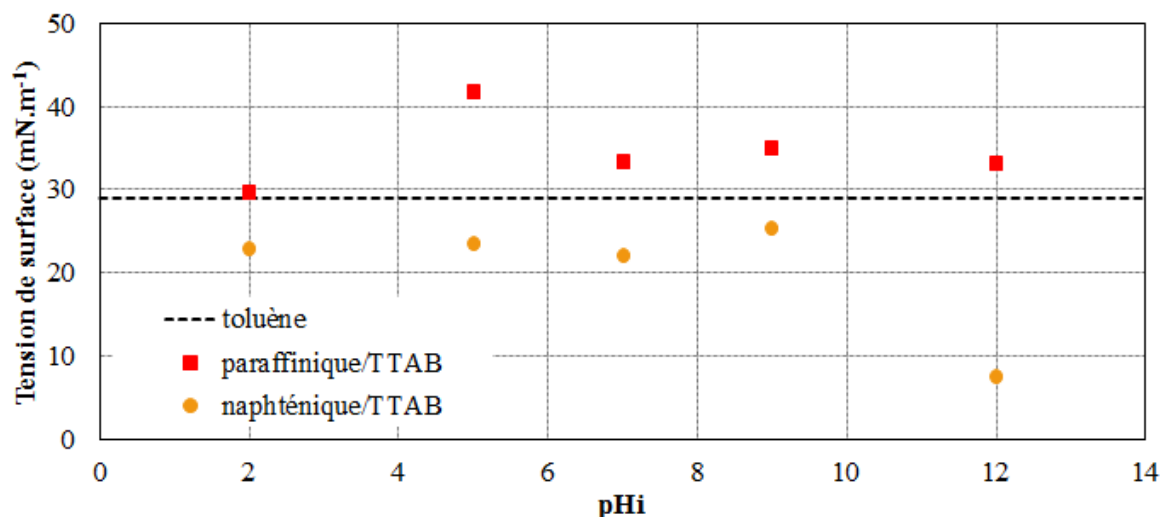


Figure 92. Tension interfaciale du toluène mis en contact avec les phases aqueuses de TTAB en fonction du pHi.

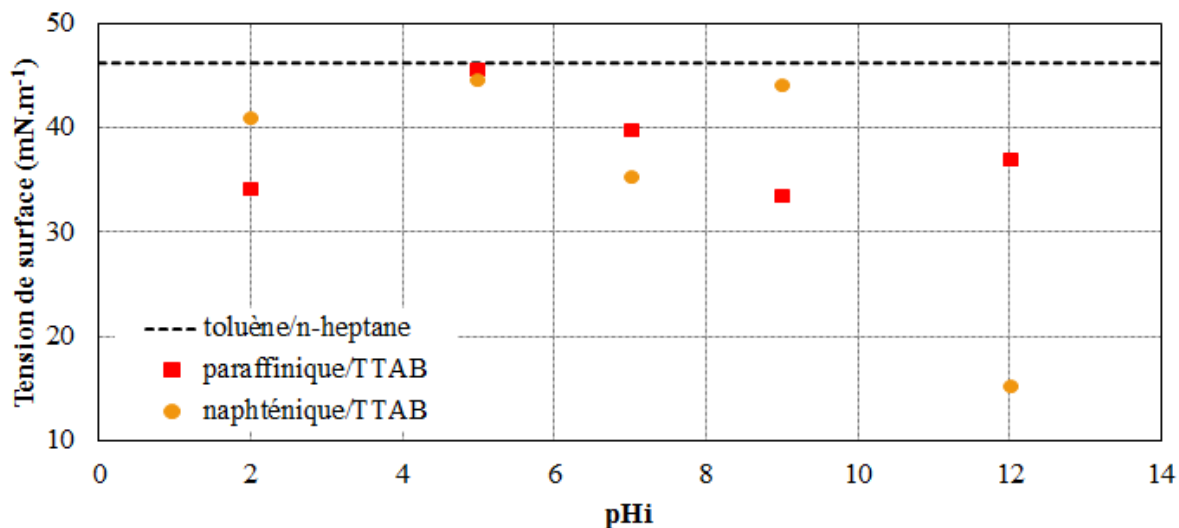


Figure 93. Tension interfaciale du mélange toluène/n-heptane mis en contact avec les phases aqueuses de TTAB en fonction du pHi.

Phases organiques mises en contact avec les phases aqueuses constituées du tensioactif de type diamine

Les résultats de tension interfaciale des phases organiques mises en contact avec les phases aqueuses de diamine sont présentés sur les Figure 94 et Figure 95.

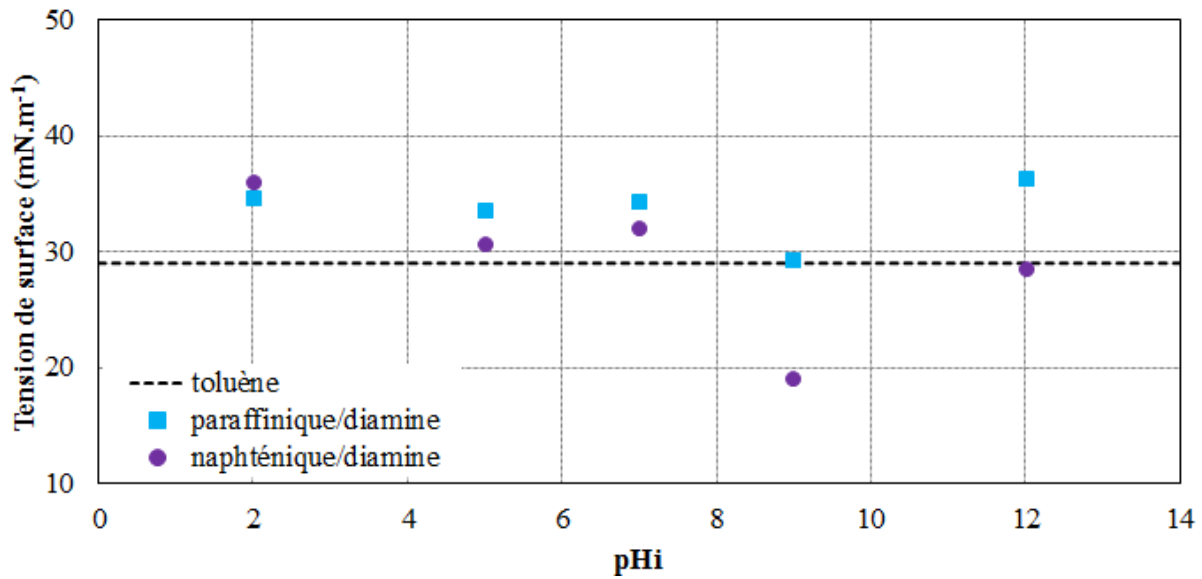


Figure 94. Tension interfaciale du toluène mis en contact avec les phases aqueuses de diamine en fonction du pHi.

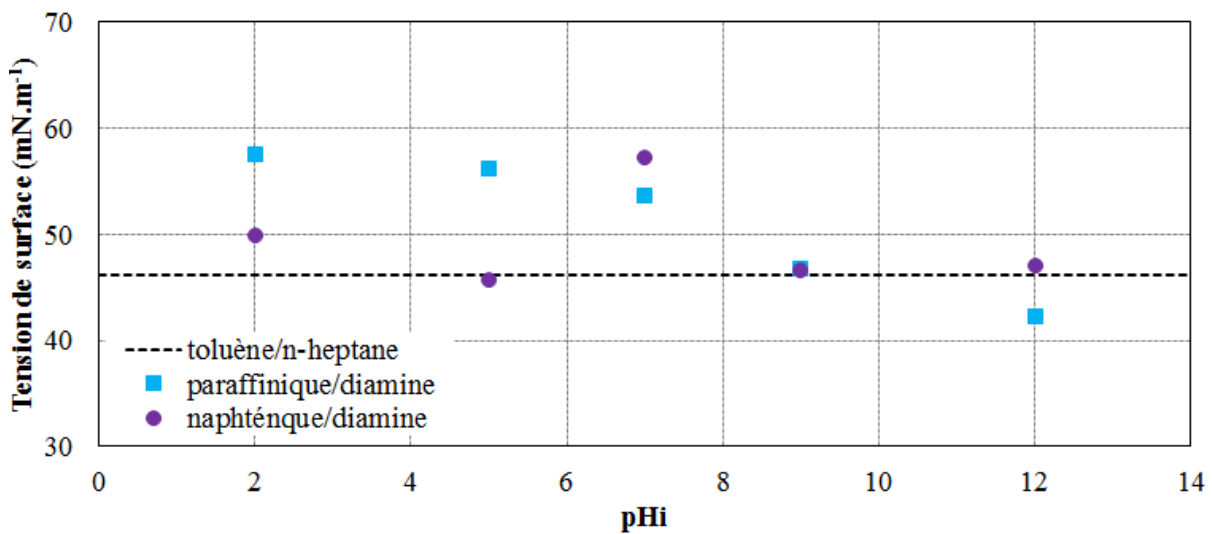


Figure 95. Tension interfaciale du mélange toluène/n-heptane mis en contact avec les phases aqueuses de diamine en fonction du pHi.

Pour le système paraffinique/diamine, la tension interfaciale dans le toluène est supérieure à celle du toluène pur (29 mN.m^{-1}) et se situe dans une gamme comprise entre 34 et 36 mN.m^{-1} (Figure 94), sauf à pH 9 où elle est la même que celle du toluène pur. Dans le cas du mélange toluène/n-heptane (Figure 95) et pour la gamme de pH allant de 2 à 7, la tension interfaciale est plus élevée que celle du mélange de solvants purs. A pH 9, elle a légèrement diminué et

s'approche de celle du toluène/n-heptane pur (46 mN.m^{-1}) et à pH 12, elle diminue encore pour atteindre 42 mN.m^{-1} .

En ce qui concerne le système naphénique/diamine, une augmentation significative de la tension interfaciale du toluène est observée à pH 2 (36 mN.m^{-1}) puis diminue à pH 9 (19 mN.m^{-1}) (Figure 94). Les autres points restent relativement proches de la valeur de la tension interfaciale du toluène pur dans l'eau. Pour le mélange toluène/n-heptane (Figure 95), les valeurs varient peu de la tension de surface du mélange pur sauf à pH 7 où il y a une augmentation jusqu'à 57 mN.m^{-1} .

Les résultats ici sont plus difficiles à interpréter que dans le cas du TTAB puisque les propriétés du tensioactif de type diamine varient avec le pH, il est donc difficile de déterminer si les variations de tension de surface sont dues soit aux molécules du bitume soit au tensioactif lui-même ou à l'interaction des deux. De plus on ne retrouve pas du tout les mêmes tendances qu'avec les phases aqueuses de TTAB ; il y a peut-être un effet de la nature du tensioactif sur le transfert des molécules d'une phase à l'autre.

2.2.3 Etude des transferts de molécules avec le bitume paraffinique additivé à 0,87% d'acides naphéniques

Dans le but de comparer le comportement des acides naphéniques du bitume et des acides naphéniques commerciaux, des essais de tensiométrie ont été réalisés avec le système paraf+0,87% AN/TTAB en suivant le même protocole (voir Figure 96) que précédemment pour les liants non modifiés.

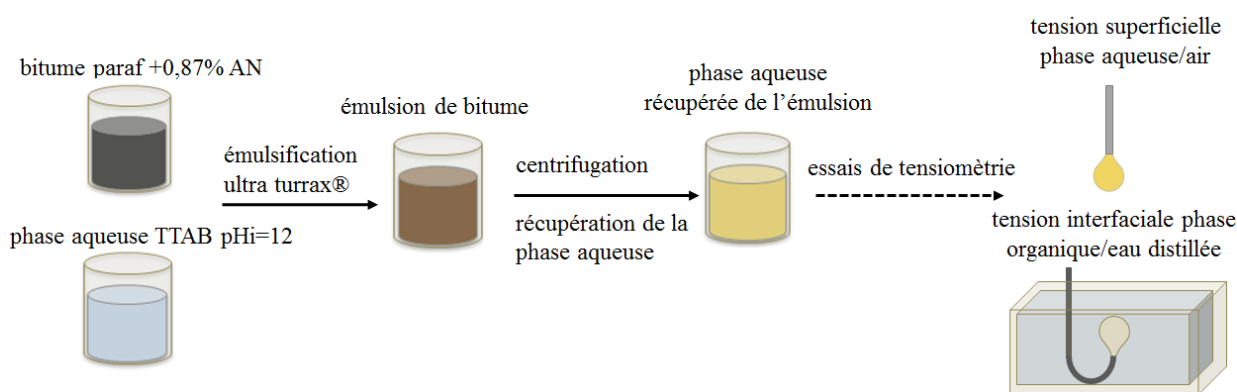


Figure 96. Protocole pour les mesures de tensiométrie avec le système bitume paraf+0,87% AN/TTAB.

Les essais ont été réalisés à un pH de 12 puisque c'est à ce pH que les résultats avec le système naphénique/TTAB sont les plus significatifs avec une chute importante de la tension de surface (cf. Figure 92 et Figure 93). Il est important de rappeler que le pKa des acides

naphténiques se situe aux alentours de 5 et donc à pH basique les acides naphténiques deviennent des naphténates. Le pHf de la phase aqueuse après émulsification avec le bitume paraffinique additivé en acides naphténiques correspond à 7,35. Comme avec le bitume naphténique, pour lequel le pHf est de 6,25, on observe une diminution importante du pH par rapport au pH initial.

2.2.3.1 Tensions superficielles des phases aqueuses à un pHi de 12

Des mesures de tension superficielle ont été effectuées sur des solutions aqueuses, n'ayant pas été mises en contact avec du bitume, contenant 0,4% d'acides naphténiques commerciaux à 40°C et à pH 12. La valeur de 0,4% correspond à la quantité d'acides naphténiques présents si la totalité des molécules présentes dans le bitume paraffinique additivé était transférée dans la phase aqueuse. Deux solutions aqueuses ont donc été formulées : une contenant seulement les acides naphténiques commerciaux et la seconde incorporant en plus du TTAB à une concentration de 5 CMC. Le pH des deux solutions a été ajusté à une valeur égale à 12 avec une solution de NaOH concentrée à 1 M. Les mesures de tension superficielle réalisées pour les deux solutions ont produit le même résultat (25,7 mN.m⁻¹), qui est similaire à celui des acides naphténiques. C'est donc la présence des naphténates et non le TTAB qui impose la tension superficielle.

Les mesures de tension superficielle des phases aqueuses à pHi égal à 12, récupérées des émulsions des systèmes paraffinique/TTAB naphténique/TTAB et paraf+0,87% AN/TTAB ont été ensuite menées. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 97.

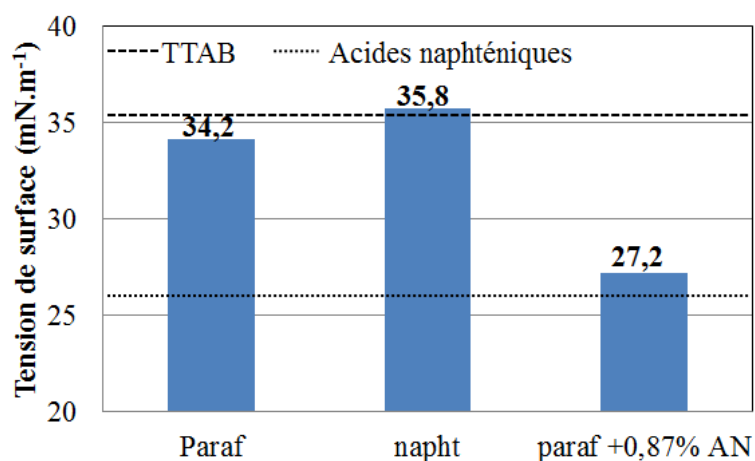


Figure 97. Tensions superficielles des phases aqueuses de TTAB après mise en contact avec les bitumes pour un pHi de 12.

La tension superficielle du système paraf+0,86% AN/TTAB est proche ($27,2 \text{ mN.m}^{-1}$) de celle des solutions aqueuses dopées à 0,4% en acides naphthéniques. Les résultats montrent clairement que les acides naphthéniques dans le bitume, qui sont sous forme naphthénates à pH 12, ont migré du bitume vers la phase aqueuse.

2.2.3.2 Tensions interfaciales phases organiques/eau distillée après mise en contact avec les phases aqueuses à pHi de 12

La Figure 98 regroupe les résultats de tension interfaciale des phases organiques (toluène et le mélange de toluène/n-heptane) après la mise en contact avec les phases aqueuses de TTAB à un pHi de 12 récupérées des émulsions des différents systèmes : paraffinique/TTAB, naphthénique/TTAB et paraf+0,87% AN/TTAB.

Avec le toluène, les valeurs de tension interfaciale pour les systèmes paraffinique/TTAB ($33,1 \text{ mN.m}^{-1}$) et paraf+0,87% AN/TTAB ($35,2 \text{ mN.m}^{-1}$) sont très proches. En revanche avec le bitume naphthénique, une baisse drastique de la tension interfaciale ($7,5 \text{ mN.m}^{-1}$) peut être observée. Cela montre qu'il n'y a donc pas de transfert de la phase aqueuse vers le toluène des acides naphthéniques commerciaux contrairement aux acides naturels provenant du bitume.

Pour le mélange toluène/n-heptane (cf. diagramme de droite Figure 98), la tension de surface avec le système paraf+0,87% AN/TTAB ne varie pratiquement pas ($48,0 \text{ mN.m}^{-1}$) par rapport à la tension de surface du toluène/n-heptane pur, ce qui signifie que le transfert de molécules est très limité. Les acides naphthéniques commerciaux n'ont donc pas autant d'affinité pour les phases organiques que les acides naphthéniques du bitume.

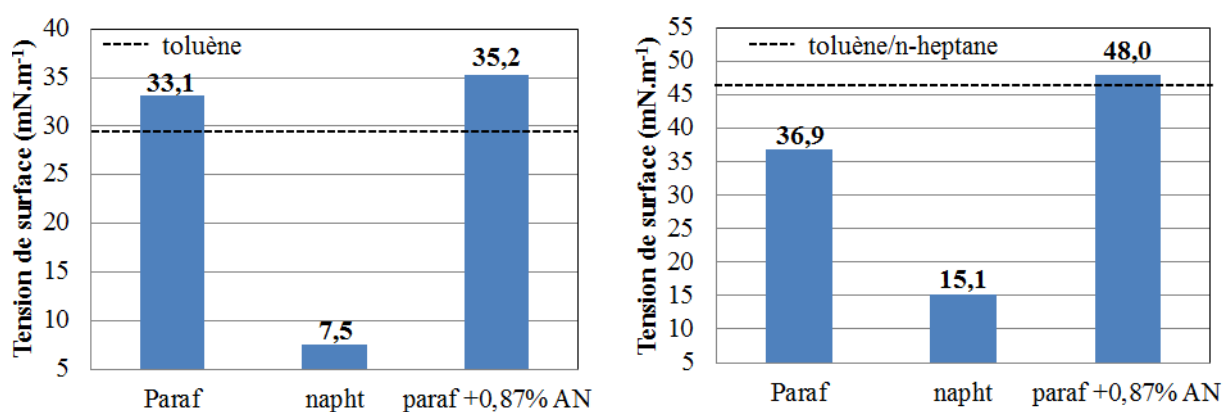


Figure 98. Tensions interfaciales du toluène (gauche) et du mélange toluène/n-heptane (droite) après la mise en contact avec différentes phases aqueuses composées de TTAB pour un pHi de 12.

2.3 Bilan

L'ensemble des données de tensions superficielles et interfaciales, sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Bitume/tensioactif et pH		TTAB		diamine		
		pHi 5	pHi 12	pH <pKa pHi 7	pH~ pKa pHi 9	pH >pKa pHi 12
phase aqueuse de l'émulsion/air (mN.m ⁻¹)		35	35	30	28	54
Paraf (mN.m ⁻¹)	phase aqueuse après contact/air	35	34	37	51	68
	toluène/eau $\gamma_0=29$ mN.m ⁻¹	42	33	34	29	39
	Toluène-heptane/eau $\gamma_0=46$ mN.m ⁻¹	45	37	53	47	42
Napht (mN.m ⁻¹)	phase aqueuse après contact/air	34	36	40	46	51
	toluène/eau $\gamma_0=29$ mN.m ⁻¹	23	7	32	19	28
	toluène-heptane/eau $\gamma_0=46$ mN.m ⁻¹	44	15	57	47	47
Paraf +AN (mN.m ⁻¹)	phase aqueuse après contact/air	-	27	-	-	-
	toluène/eau $\gamma_0=29$ mN.m ⁻¹	-	35	-	-	-
	toluène-heptane/eau distillée $\gamma_0=46$ mN.m ⁻¹	-	48	-	-	-

Tableau 25. Synthèse des mesures de tension superficielle et interfaciale pour les différents systèmes étudiés selon différentes conditions de pH initial de la phase aqueuse.

Dans un premier temps le transfert de molécules du bitume vers la phase aqueuse a été mis en évidence par la coloration de la phase aqueuse de plus en plus marquée avec l'augmentation du pH_i. Cette coloration peut être liée à la présence d'asphaltènes et/ou d'acides naphthéniques dans la phase aqueuse initialement contenues dans la matrice bitumineuse. En effet, les asphaltènes sont de couleur marron foncé et la gamme de couleurs des acides naphthéniques s'étale du jaune clair à l'ambre foncé. D'autre part l'établissement de courbes pH_f en fonction de pH_i de phases aqueuses récupérées par centrifugation de différentes formules d'émulsions de bitume ont aussi permis de mettre en évidence la présence de molécules acides et/ou basiques dans le bitume. Ainsi des molécules basiques (acceptrices de proton) dans le bitume paraffinique ont été mises en évidence à pH acide. Des molécules acides (donneuses de

proton) ont aussi été identifiées à pH basique dans le cas du bitume naphténiq. Ces résultats sont cohérents avec les différences d'indice d'acide mesurées entre les bitume naphténiq et paraffiniq.

Pour compléter ces observations, des mesures de tension de surface ont été effectuées afin de mettre en évidence la présence de molécules, au sein du bitume, qui présentent une activité de surface et sont susceptibles d'avoir une influence sur la déstabilisation des émulsions.

En fonction du tensioactif présent dans la phase aqueuse, les résultats obtenus sont très différents. Ceci peut s'expliquer par le fait que le tensioactif de type diamine est pH dépendant contrairement au TTAB et il est difficile de découpler les effets dus au tensioactif des effets liés aux molécules provenant du bitume sur les mesures de tension superficielles. Nous nous sommes donc principalement basés sur les résultats obtenus avec le TTAB pour interpréter les transferts de molécules du bitume vers la phase aqueuse puisque son comportement est le même quel que soit le pH. Les mesures de tension interfaciales sur le toluène et le mélange toluène/n-heptane ont permis de formuler des hypothèses sur la nature de ces molécules grâce à leur affinité avec des solvants de différentes polarités. En effet, les asphaltènes ont une meilleure solubilité dans le toluène que dans le mélange toluène/n-heptane ; les acides naphténiq sont plutôt solubles dans le mélange toluène/n-heptane et les naphténiqes plutôt dans le toluène, leur polarité étant plus importante que celle des acides naphténiqes. Ainsi en fonction des différents systèmes étudiés, des hypothèses peuvent être formulés sur la nature des molécules qui sont transférées du bitume vers la phase aqueuse:

- Cas du bitume paraffiniq : à pH acide, des molécules basiques du bitume sont transférées dans la phase aqueuse (qui font croître le pH, passage d'un pH initial de 5 à un pH final de 9), ces molécules présentent une bonne affinité avec le toluène, puisqu'on observe une augmentation non négligeable de la tension interfaciale toluène-eau à pH_i de 5. Ces molécules pourraient donc être des asphaltènes possédant des fonctions basiques. Le passage de molécules d'asphaltènes à pH acide a déjà été mis en évidence dans la littérature [35] par des mesures de pH_i/pH_f sur des phases aqueuses après mise en contact avec différentes phases organiques contenant des asphaltènes. Cependant le fait que ces molécules induisent une augmentation de la tension interfaciale toluène-eau est surprenant, en effet Acevedo *et al* [101] et Chaverot *et al* [102] ont observé une baisse de la tension interfaciale à pH acide en présence de molécules basiques d'asphaltènes. Par ailleurs, une baisse de la tension

interfaciale du mélange toluène/n-heptane est observée à pH basique, il est donc aussi possible qu'une petite quantité d'acides naphthéniques puissent être présents.

- Cas du bitume naphthénique : à pH basique, la forte baisse de la tension de surface du système toluène-eau et du mélange toluène/n-heptane-eau traduit l'augmentation de la présence de naphthénates dans la phase aqueuse. A pH acide, les tensions interfaciales des phases organiques sont aussi inférieures à celles des solvants purs, il est donc possible que des acides naphthéniques soient aussi présents. Leur efficacité en terme d'agent tensioactif étant nettement accrue à pH basique.

Enfin, les essais réalisés avec le bitume paraffinique additivé avec les acides naphthéniques commerciaux ont permis de mettre en évidence des comportements très différents entre les acides naphthéniques naturellement présents et ceux additivés. Dans le cas du bitume additivé, des effets significatifs ont été observés sur les mesures de tension superficielle des phases aqueuses alors que des effets importants ont été mis en évidence avec le bitume naphthénique à partir des mesures sur les phases organiques. Les acides naphthéniques commerciaux semblent présenter une meilleure affinité avec la phase aqueuse que ceux naturellement présents dans le bitume, ils sont donc plus polaires et vont avoir plus de facilité à être transférés vers la phase aqueuse. De plus, ils vont avoir tendance à prendre la place des molécules de TTAB à l'interface compte tenu de la valeur de la tension superficielle mesurée sur les phases aqueuses constituées des acides naphthéniques commerciaux et de TTAB (pour rappel les tensions superficielles sont les suivantes : l'eau contenant du TTAB/air (35mN/m), eau contenant du TTAB et des acides naphthéniques/air (25,2 mN/m) et eau avec des acides naphthéniques /air (25,2 mN/m).

Cette différence de comportement entre les acides naphthéniques commerciaux et ceux présents naturellement permettent d'expliquer les résultats très différents observé sur la déstabilisation des émulsions de bitume additivé avec les acides naphthéniques commerciaux par rapport aux émulsions formulées avec les bitumes purs et les mélanges de bitumes. Les acides naphthéniques commerciaux ne vont pas avoir la même influence sur la déstabilisation des émulsions que ceux naturellement présents dans le bitume.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de déstabilisation des émulsions de bitume dans des conditions de non séchage afin d'améliorer la connaissance au jeune âge du comportement des matériaux à l'émulsion.

Dans la première partie de ce manuscrit, les différents mécanismes intervenant dans le processus de déstabilisation des émulsions de bitume ont été identifiés et l'influence de la nature de l'huile et du tensioactif sur les processus et les cinétiques de déstabilisation des émulsions a été mise en évidence par comparaison des différents systèmes. La deuxième partie de ces travaux s'est focalisée plus spécifiquement sur l'identification des éléments dans la composition du bitume jouant un rôle sur la stabilité des émulsions et comment ces éléments interviennent dans le processus de rupture des émulsions de bitume.

Dans un premier temps les travaux de thèse ont consisté à identifier les différents mécanismes entrant en jeu et les paramètres influençant la stabilité des émulsions directes et concentrées en huile (comme cela est utilisé en technique routière). Afin de découpler les différents paramètres intervenant dans la rupture des émulsions, des systèmes modèles et réels ont été utilisés. Ainsi des émulsions formulées avec différents bitumes, des huiles de silicone et de l'hexadécane, et en utilisant différents types de tensioactifs cationiques (diamine et sel d'ammonium quaternaire) ont été préparées. Pour simuler les phénomènes intervenant lors de la mise en contact des émulsions de bitume avec les granulats, c'est-à-dire : la libération d'espèces ioniques en solution et la remontée de pH, différentes solutions électrolytiques ont été utilisées pour déstabiliser les émulsions. La stabilité des émulsions réelles et modèles a été évaluée en effectuant des observations macroscopiques, microscopiques et en utilisant la rhéologie. Un protocole rhéologique spécifique a été mis en place afin de déterminer l'évolution *in situ* du comportement rhéologique de l'émulsion tout au long du processus de déstabilisation. La procédure établie avec le rhéomètre consiste à effectuer des mesures de rhéologie oscillatoire, dans le domaine de déformation linéaire de l'échantillon, tout au long de la mesure. Cela permet de s'adapter aux changements de rigidité du liant. L'angle de phase est un bon indicateur de l'évolution de la déstabilisation des émulsions. L'ensemble de ces essais a permis de quantifier les cinétiques de la déstabilisation et d'identifier les différents mécanismes intervenant dans la rupture des émulsions : floculation, coalescence, percolation,

création de liens forts par début de coalescence, contraction homothétique et non-homothétique.

D'une manière générale, la présence d'électrolytes (NaCl, KBr et NaOH) induit la floculation des gouttelettes de bitume de l'émulsion. Cependant l'addition de NaOH provoque, en plus de la floculation, la coalescence des gouttelettes qui est observée quelle que soit la nature de l'huile et le type de tensioactif.

Dans certains cas, la déstabilisation de l'émulsion par ajout de NaOH se caractérise par une contraction homothétique du réseau de gouttes percolées. Il a été établi que, pour que ce phénomène soit observé, plusieurs conditions doivent être réunies :

- Une floculation importante des gouttelettes est nécessaire afin de former un pré-réseau avant que la coalescence n'intervienne pour interconnecter les gouttelettes entre elles [100].
- La viscosité de l'huile doit être suffisamment élevée pour que le temps de relaxation de forme des gouttelettes soit bien supérieur au temps séparant deux événements de coalescence $t_r = \frac{\eta R}{\gamma}$ [73]. Cette condition permet la formation d'un réseau de gouttelettes interconnectées par coalescence.

Si la relaxation de forme ou si les événements de coalescence sont trop rapides alors la déstabilisation des émulsions de bitume s'apparente fortement à celui des émulsions d'huiles plus conventionnelles, c'est-à-dire qu'il y a l'apparition de populations de gouttes plus grandes et d'une couche macroscopique de bitume (échantillon plus hétérogène).

Le cas particulier de l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le sel d'ammonium quaternaire (TTAB) remplit les conditions de la contraction homothétique et un temps de percolation avec connexion a pu être mesuré et correspond à l'intervalle de temps entre l'ajout de l'agent rupteur et le moment où l'émulsion ne coule plus. Ces temps de percolation avec connexion ont d'abord été déterminés à l'œil nu puis à l'aide d'un rhéomètre grâce aux outils développés pendant ce travail de doctorat. Du point de vue rhéologique, le temps de percolation correspond à l'instant où l'angle de phase se stabilise. Une bonne corrélation entre les temps de percolation mesurés de ces deux manières a été obtenue validant ainsi la méthodologie rhéologique mise en place. De plus, une augmentation de la concentration en NaOH dans l'émulsion réduit le temps de percolation avec connexions et conduit à une déstabilisation plus rapide. L'influence de la température sur la déstabilisation a également pu être évaluée spécifiquement pour l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB

par la même méthode. La déstabilisation de l'émulsion est plus rapide lorsque la température à laquelle l'essai est réalisé augmente. L'augmentation de la cinétique de déstabilisation par une réduction de la viscosité du bitume lorsque la température augmente, n'est probablement pas l'argument le plus pertinent comme cela a été montré par l'ajout d'un fluxant. La diminution de la teneur en fraction cristallisable du bitume semble avoir un effet plus marqué. Les essais réalisés avec les émulsions de bitume modifié ont permis de confirmer l'effet stabilisant de la présence de fractions cristallisables. Le mécanisme précis (ralentissement de la relaxation de forme de gouttes coalescées, promotion de la formation de liens...) par lequel la fraction cristallisable a un effet stabilisant n'a pas été élucidé. Cependant, on observe que plus le taux de fractions cristallisables est élevé, plus le comportement lors de la déstabilisation se rapproche de celui de l'émulsion de bitume paraffinique stabilisée par le TTAB pour laquelle un temps de percolation peut être mesuré et qui dépend de la concentration en NaOH dans l'émulsion. Inversement, plus le taux de fractions cristallisables est faible plus le comportement se rapproche de celui de l'émulsion de bitume naphthénique qui se caractérise par une rupture instantanée de l'émulsion à partir d'une concentration seuil et très faible en NaOH. Ce résultat est important puisqu'il semble indiquer que l'on pourrait contrôler le scénario et la cinétique de déstabilisation par un ajustement des fractions cristallisables. Cependant, la présence de fractions cristallisables dans le bitume n'est pas le seul paramètre déterminant. En effet tout paramètre modifiant les cinétiques relatives des différentes étapes a un impact important. Par exemple, dans le cas des mélanges de bitumes, la présence de bitume naphthénique accélère de façon importante les cinétiques de déstabilisation même à des proportions relativement faibles (25%). De même, dans le cas du bitume paraffinique, l'addition d'acides naphthéniques commerciaux, influence directement la cinétique de déstabilisation et leur impact dépend de leur concentration dans le bitume.

Afin de mieux cerner les éléments du bitume gouvernant la déstabilisation des émulsions et ayant une aptitude à modifier les interfaces, nous avons cherché à identifier ceux qui peuvent modifier les tensions interfaciales ou le pH de la phase aqueuse continue. Pour cela la nature du bitume, sa composition et le pH initial de la phase aqueuse ont été variés. Des mesures de pH final des phases aqueuses récupérées après centrifugation des émulsions de bitume ont montré le passage de molécules basiques et acides provenant du liant. Les molécules basiques semblent particulièrement présentes dans le bitume paraffinique et les molécules acides dans le bitume naphthénique. Ce résultat est en accord avec les mesures d'indice d'acide des

bitumes. En complément, afin de déterminer si des molécules ayant un caractère tensioactif peuvent être transférées dans la phase aqueuse, des mesures de tension superficielle ont été effectuées sur les phases aqueuses ayant été en contact avec les émulsions de bitume pour différents pH initiaux. Les résultats de tension superficielle ne se sont pas montrés concluants, la présence des émulsifiants (tensioactif de type diamine ou TTAB) dans les phases aqueuses semble masquer la présence des molécules transférées du bitume vers les phases aqueuses. Afin de parvenir à identifier les molécules transférées et leur effet sur les propriétés interfaciales, tout en éliminant le tensioactif (TTAB ou diamine) ces phases aqueuses (phases continues des émulsions de bitume) ont été mises en contact avec du toluène ou un mélange de toluène/n-heptane à 50:50 afin de solubiliser les molécules du bitume, ayant été transférées dans la phase aqueuse, dans le solvant organique, pour lequel elles ont le plus d'affinité. Des mesures de tension interfaciale entre ces solvants organiques et de l'eau distillée (propre) ont ensuite été effectuées. Les résultats de tension interfaciale nous ont permis de formuler des hypothèses sur la nature des molécules du bitume transférées en fonction de leur affinité avec les solvants de différentes polarités.

Les molécules basiques du bitume paraffinique ont une meilleure affinité pour le toluène que pour le mélange toluène/n-heptane. Ce qui est le cas des asphaltènes dont les agrégats sont connus pour être dissociés par le toluène (bon solvant) et pas par le mélange toluène/n-heptane. Dans le cas du bitume naphénique, les résultats de mesure de tension interfaciale peuvent être expliqués par la présence d'acides naphéniques ou de naphénates dont les proportions varient en fonction du pH initial de la phase aqueuse mise en contact. Les naphénates ont une forte propension à s'adsorber à l'interface. Enfin, des essais complémentaires ont été réalisés avec du bitume paraffinique additivé avec des acides naphéniques. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des comportements très différents entre les acides naphéniques naturellement présents et ceux ajoutés. En effet, les acides naphéniques commerciaux utilisés semblent plus polaires que ceux du bitume étudié car ils présentent une meilleure affinité pour la phase aqueuse que pour les solvants organiques. Ce résultat n'est pas surprenant car il existe une grande variété d'acides naphéniques. De plus, ils semblent s'imposer à l'interface bitume-eau au détriment du TTAB sans pour autant que nous sachions évaluer l'interaction de ces composés et leur organisation à l'interface. Les acides naphéniques commerciaux ne vont donc pas avoir la même influence sur la stabilité des émulsions que ceux naturellement présents dans le bitume ce qui s'est

vérifié précédemment avec les essais de déstabilisation des émulsions formulées avec le bitume paraffinique additivé avec les acides naphthéniques.

Perspectives de recherche

Le rôle des fractions cristallisables dans la stabilisation des émulsions de bitume a bien été établi mais leur répartition et leur mode d'action au niveau de l'interface n'est pas connu. Il pourrait être envisagé de réaliser des observations d'AFM [3] à la surface des bitumes en phase aqueuse afin d'observer la microstructure de surface des différents bitumes. Ces expériences ne sont pas simples à réaliser car elles nécessitent de reproduire une interface proche de la surface des gouttes et aussi de travailler dans un environnement aqueux.

Les essais réalisés avec les émulsions formulées avec les bitumes modifiés ont permis de modifier le comportement de rupture des émulsions. Cependant, il reste encore à déterminer comment les différents composés du bitume et/ou les additifs jouent sur la stabilité des émulsions. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en formulant des émulsions avec de nouveaux bitumes modifiés. Notamment il serait intéressant avec un seul bitume et en ajoutant des fonctions acides ou des fractions cristallisables de façon contrôlée de transiter d'un scénario de déstabilisation à l'autre et de contrôler complètement la cinétique des processus de déstabilisation. Enfin, dans le but de se rapprocher des conditions réelles de déstabilisation des émulsions de bitume, il serait intéressant d'évaluer l'influence du séchage sur les différents systèmes ainsi que de mettre en contact les émulsions avec des fines et des granulats de différentes minéralogies et d'en étudier la déstabilisation.

D'un point de vu plus pratique, il serait intéressant de pouvoir extraire les différents composés du bitume (acides naphthéniques, asphaltènes, fractions cristallisables...) lui conférant des propriétés spécifiques (adhésivité, rupture lente ou rapide de l'émulsion...) et de les utiliser en tant qu'additif pour la formulation de bitumes dont les propriétés seraient optimisées en fonction de l'application souhaitée.

Bibliographie

- [1] S. Paria and K. C. Khilar, "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 110, pp. 75–95, 2004.
- [2] R. Zhang and P. Somasundaran, "Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, pp. 213–229, 2006.
- [3] A. Fan, P. Somasundaran, and N. J. Turro, "Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina," *Langmuir*, vol. 13, pp. 506–510, 1997.
- [4] I. B. Ivanov, K. P. Ananthapadmanabhan, and A. Lips, "Adsorption and structure of the adsorbed layer of ionic surfactants," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 123–126, pp. 189–190, 2006.
- [5] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, and S. Biggs, "Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 103, pp. 219–304, 2003.
- [6] L. Ziyani, V. Gaudefroy, V. Ferber, D. Deneele, and F. Hammoum, "Chemical reactivity of mineral aggregates in aqueous solution: relationship with bitumen emulsion breaking," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 6, pp. 2465–2476, 2014.
- [7] D. Lesueur, C. Coupé, and M. Ezzarougui, "Skin formation during the drying of a bitumen emulsion," *Road Mater. Pavement Des.*, vol. 2, pp. 161–179, 2001.
- [8] Q. Yang, D. Ke, M. Yang, J. Hong, Q. Ran, and X. Wang, "Effect of salt concentration on the phase separation of bitumen emulsions," *Colloids Surf. Physicochemical Eng. Asp.*, no. 425, pp. 1–5, 2013.
- [9] J. W. Gibbs, *The collected works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green and co. New York, 1931.
- [10] W. C. Griffin, "Classification of surface-active agents by 'HLB,'" *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 1, pp. 311–326, 1949.
- [11] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, "Surfactants," in *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, 2002, pp. 171–189.
- [12] B. Derjaguin and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes," *Acta Physiochim URSS*, vol. 14, p. 633, 1941.
- [13] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier publishing company, inc. 1948.
- [14] I. B. Ivanov, "Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films," *Pure Appl. Chem.*, vol. 52, pp. 1241–1262, 1980.
- [15] A. J. de Vries, "Foam stability," *Rec Trav Chim*, no. 77, pp. 383–399, 1958.
- [16] B. V. Derjaguin, "The definition and magnitude of disjoining pressure and its role in the statics and dynamics of thin liquid films," *Kolloidn Zh*, vol. 17, no. 3, p. 207, 1955.
- [17] V. Schmitt, S. Arditty, and F. Leal-Calderon, *Emulsions, Structure, Stability and Interactions*, Elsevier Academic Press. Paris, 2004.
- [18] A. Kabalnov and H. Wennerström, "Macroemulsions Stability: The Oriented Wedge Theory Revisited," *Langmuir*, no. 12, pp. 276–292, 1996.
- [19] W. D. Bancroft, "The theory of emulsification," *J Phys Chem*, no. 17, pp. 501–519, 1913.
- [20] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, and J. Bibette, *Emulsion Science: Basic Principles*, 2nd ed. N.Y.: Springer, 2007.

- [21] K. Boode and P. Walstra, "Partial coalescence in oil-in-water emulsions 1. Nature of the aggregation," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 81, pp. 121–137, 1993.
- [22] K. Boode, P. Walstra, and A. de Groot-Mostert, "Partial coalescence in oil-in-water emulsions 2. Influence of the property of the fat," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 81, pp. 139–151, 1993.
- [23] G. T. Fuller, T. Considine, M. Golding, L. Matia-Merino, A. MacGibbon, and G. Gillies, "Aggregation behavior of partially crystalline oil-in-water emulsions: Part I—Characterization under steady shear," *Food Hydrocoll.*, vol. 43, pp. 521–528, 2015.
- [24] J. Palanuwech and J. N. Coupland, "Effect of surfactant type on the stability of oil-in-water emulsions to dispersed phase crystallization," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 223, no. 1, pp. 251–262, 2003.
- [25] S. A. Vanapalli, J. Palanuwech, and J. N. Coupland, "Stability of emulsions to dispersed phase crystallization: effect of oil type, dispersed phase volume fraction, and cooling rate," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 204, no. 1, pp. 227–237, 2002.
- [26] D. Rousseau, "Fat crystal and emulsion stability - a review," *Food Res. Int.*, vol. 33, pp. 3–14, 2000.
- [27] F. Thivilliers, "Gels d'émulsions à base d'huiles cristallisables: Mécanismes de formation et propriétés rhéologiques," Université Bordeaux 1, 2007.
- [28] J. Giermanska-Kahn, V. Laine, S. Arditty, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, "Particle-Stabilized Emulsions Comprised of Solid Droplets," *Langmuir*, vol. 21, no. 10, pp. 4316–4323, 2005.
- [29] K. Boode, C. Bisperink, and P. Walstra, "Destabilization of O/W emulsions containing fat crystals by temperature cycling," *Colloids Surf.*, vol. 61, pp. 55–74, 1991.
- [30] F. Thivilliers, N. Drelon, V. Schmitt, and F. Leal-Calderon, "Bicontinuous emulsion gels induced by partial coalescence: Kinetics and mechanism," *Europhys. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 332–338, 2006.
- [31] E. Fredrick, P. Walstra, and K. Dewettinck, "Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 153, no. 1, pp. 30–42, 2010.
- [32] E. Davies, E. Dickinson, and R. Bee, "Shear stability of sodium caseinate emulsions containing monoglyceride and triglyceride crystals," *Food Hydrocoll.*, vol. 14, no. 2, pp. 145–153, 2000.
- [33] P. Walstra, *Physical Chemistry of Foods*. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [34] D. Lesueur, "La Rhéologie des Bitumes : Principes et Modification," *Rhéologie*, vol. 2, pp. 1–30, 2002.
- [35] D. Langevin and J.-F. Argillier, "Interfacial behavior of asphaltenes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2015.
- [36] O. C. Mullins, "The Modified Yen Model," *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 2179–2207, 2010.
- [37] O. C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A. E. Pomerantz, L. Barré, A. B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, and others, "Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model," *Energy Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003, 2012.
- [38] J. A. Koots and J. G. Speight, "Relation of petroleum resins to asphaltenes," *Fuel*, vol. 54, no. 3, pp. 179–184, 1975.
- [39] H. Lian, J.-R. Lin, and Y. Teh Fu, "Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra," *Fuel*, vol. 73, no. 3, pp. 423–428, 1994.
- [40] J. Murgich, J. M. Rodriguez, and Y. Aray, "Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins," *Energy Fuels*, vol. 10, no. 1, pp. 68–76, 1996.

- [41] D. Lesueur, “The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, pp. 42–82, 2009.
- [42] R. Chambard, L. Francken, J. Lesage, A. Stawiarski, and C. Such, “Les liants hydrocarbonés,” in *Materiaux routiers bitumineux 1*, Lavoisier., 2004.
- [43] M. Jeribi, B. Almir-Assad, D. Langevin, and I. Hénaut, “Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces,” *J. Colloid Interface Sci.*, no. 256, pp. 268–272, 2002.
- [44] G. Alvarez, J. Jestin, J. F. Argillier, and D. Langevin, “Small-Angle Neutron Scattering Study of Crude Oil Emulsions: Structure of the Oil–Water Interfaces,” *Langmuir*, vol. 25, no. 7, pp. 3985–3990, 2009.
- [45] J. Jestin, S. Simon, L. Zupancic, and L. Barré, “A Small Angle Neutron Scattering Study of the Adsorbed Asphaltene Layer in Water-in-Hydrocarbon Emulsions: Structural Description Related to Stability,” *Langmuir*, vol. 23, no. 21, pp. 10471–10478, 2007.
- [46] H. W. Yarranton, D. M. Sztukowski, and P. Urrutia, “Effect of interfacial rheology on model emulsion coalescence: I. Interfacial rheology,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 310, no. 1, pp. 246–252, 2007.
- [47] A. Yeung, T. Dabros, J. Czarnecki, and J. Masliyah, “On the interfacial properties of micrometre-sized water droplets in crude oil,” in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1999, vol. 455, pp. 3709–3723.
- [48] L. Goual, G. Horváth-Szabó, J. H. Masliyah, and Z. Xu, “Adsorption of bituminous components at oil/water interfaces investigated by quartz crystal microbalance: Implications to the stability of water-in-oil emulsions,” *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8278–8289, 2005.
- [49] X. Wu, “Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface,” *Energy Fuels*, vol. 17, no. 1, pp. 179–190, 2002.
- [50] K. Moran and J. Czarnecki, “Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 2, pp. 87–98, 2007.
- [51] G. C. Laredo, C. R. Lopez, R. E. Alvarez, and J. L. Cano, “Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils,” *Fuel*, vol. 83, pp. 1689–1695, 2004.
- [52] M. H. Mohamed, L. D. Wilson, K. M. Peru, and J. V. Headley, “Colloidal properties of single component naphthenic acids and complex naphthenic acid mixtures,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 395, pp. 104–110, 2013.
- [53] “NF T66-066, Liants hydrocarbonés - Détermination de l’indice d’acide d’un bitume - Méthode potentiométrique.” 2004.
- [54] T. E. Havre, J. Sjöblom, and J. E. Vindstad, “Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 789–801, 2003.
- [55] S. K. Kiran, E. J. Acosta, and K. Moran, “Evaluating the hydrophilic-lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, pp. 304–313, 2009.
- [56] S. Poteau, J.-F. Argillier, D. Langevin, F. Pincet, and E. Perez, “Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltenes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface,” *Energy Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1337–1341, 2005.
- [57] A. T. Pauli, R. W. Grimes, A. G. Beemer, T. F. Turner, and J. F. Branthaver, “Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy,” *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 12, no. 4, pp. 291–309, 2011.

- [58] A. Jäger, R. Lackner, C. Eisenmenger-Sittner, and R. Blab, "Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy," *Road Mater. Pavement Des.*, vol. 5, no. sup1, pp. 9–24, 2004.
- [59] S. dos Santos, M. N. Partl, and L. D. Poulikakos, "Newly observed effects of water on the microstructures of bitumen surface," *Constr. Build. Mater.*, vol. 71, pp. 618–627, 2014.
- [60] M. B. De Moraes, R. B. Pereira, R. A. Simao, and L. F. M. Leite, "High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen," *J. Microsc.*, vol. 239, no. 1, pp. 46–53, 2010.
- [61] A. T. Pauli, J. F. Branthaver, R. E. Robertson, and R. W. Grimes, "Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts," *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, vol. 46, no. 2, pp. 110–114, 2001.
- [62] Q. Qin, M. J. Farrar, A. T. Pauli, and J. J. Adams, "Morphology, thermal analysis and rheology of Sasobit modified warm mix asphalt binders," *Fuel*, vol. 115, pp. 416–425, 2014.
- [63] H. Soenen, H. R. Fischer, L. D. Poulikakos, J.-P. Planche, P. K. Das, N. Kringos, J. R. Grenfell, X. Lu, and E. Chailleux, "Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests," *Mater. Struct.*, pp. 1–16, 2013.
- [64] E. D. Sourty, A. Y. Tamminga, M. A. J. Michels, W.-P. VELLINGA, and H. E. H. Meijer, "The microstructure of petroleum vacuum residue films for bituminous concrete: a microscopy approach," *J. Microsc.*, vol. 241, no. 2, pp. 132–146, 2011.
- [65] X. Yu, N. A. Burnham, and M. Tao, "Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 218, pp. 17–33, 2015.
- [66] J.-F. Masson, V. Leblond, and J. Margeson, "Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy," *J. Microsc.*, vol. 221, no. 1, pp. 17–29, 2006.
- [67] M. Mercé, H. Saadaoui, F. Dole, L. Buisson, A. Bentaleb, D. Ruggi, V. Schmitt, and R. Backov, "Importance of thermal gradient in the bitumen bees genesis," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 20, pp. 6586–6600, 2015.
- [68] K. Moran and J. Czarnecki, "Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 292, no. 2, pp. 87–98, 2007.
- [69] S. Trabelsi, A. Hutin, J.-F. Argillier, C. Dalmazzone, B. Bazin, and D. Langevin, "Effect of added surfactants on the dynamic interfacial tension behaviour of alkaline/diluted heavy crude oil system," *Oil Gas Sci. Technol. D'IFP Energ. Nouv.*, vol. 67, no. 6, pp. 963–968, 2012.
- [70] A.-G. Dumont, "Composants minéraux," in *Matériaux routiers bitumineux 1*, Lavoisier., 2004.
- [71] J.-P. Serfass, "Avantages, particularités et mystères des enrobés à l'émulsion," *RGRA*, no. 802, 2002.
- [72] M. Alkattan, E. H. Oelkers, J.-L. Dandurand, and J. Schott, "An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from –1 to 3 and temperature from 25 to 80°C," *Chem. Geol.*, vol. 151, pp. 199–214, 1998.
- [73] L. Bonakdar, J. Philip, P. Bardusco, J. Petkov, J. Potti, P. Méléard, and F. Leal-Calderon, "Rupturing of bitumen-in-water emulsions: experiental evidence for viscous sintering phenomena," *Colloids Surf. Physiochemical Eng. Asp.*, vol. 176, pp. 185–194, 2001.
- [74] J. Philip, L. Bonakar, P. Poulin, J. Bibette, and F. Leal-Calderon, "Viscous Sintering Phenomena in Liquid-Liquid Dispersions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 9, pp. 2018–2021, 2000.

- [75] J. Philip, J. Poirier, J. Bibette, and F. Leal-Calderon, "Gelation and Coarsening in Dispersion of Highly Viscous Droplets," *Langmuir*, vol. 17, pp. 3545–3552, 2001.
- [76] C. Mabile, F. Leal-Calderon, J. Bibette, and V. Schmitt, "Monodisperse fragmentation in emulsions: Mechanisms and kinetics," vol. 16, no. 5, pp. 708–714, 2003.
- [77] E. Arenas-Calderon, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, F. Delfosse, and M. Maze, "Preparation of highly concentrated bitumen emulsions by catastrophic phase inversion: Follow-up of the emulsification process," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 458, pp. 25–31, Sep. 2014.
- [78] R. B. Boysen and J. F. Schabron, "The automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characterization," *Energy Fuels*, vol. 27, no. 8, pp. 4654–4661, 2013.
- [79] J. F. Schabron, J. F. Rovani Jr, and M. M. Sanderson, "Asphaltene Determinator Method for Automated On-Column Precipitation and Redissolution of Pericondensed Aromatic Asphaltene Components†," *Energy Fuels*, vol. 24, no. 11, pp. 5984–5996, 2010.
- [80] P. Claudy, J. Létoffé, D. Martin, and J. P. Planche, "Thermal behavior of asphalt cements," *Thermochim. Acta*, vol. 324, no. 1–2, pp. 203–213, 1998.
- [81] F. I. Guerrero-Barba, C. L. Moraila-Martínez, D. Lesueur, M. A. Cabrerizo-Vílchez, and M. A. Rodríguez-Valverde, "Interfacial energy of heavy naphthenic bitumen in aqueous medium," *Fuel*, vol. 112, pp. 45–49, 2013.
- [82] V. V. Rogers, K. Liber, and M. D. MacKinnon, "Isolation and characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands tailings pond water," *Chemosphere*, vol. 48, no. 5, pp. 519–527, 2002.
- [83] C. Li, Z. Li, and P. Choi, "Stability of water/toluene interfaces saturated with adsorbed naphthenic acids—A molecular dynamics study," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 23, pp. 6709–6715, 2007.
- [84] S. Acevedo, X. Gutierrez, and H. Rivas, "Bitumen-in-Water Emulsions Stabilized with Natural Surfactants," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 242, pp. 230–238, 2001.
- [85] F. K. Hansen and G. Rodsrud, "Surface Tension by Pendant Drop I. A Fast Standard Instrument Using Computer Image Analysis," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 141, no. 1, 1991.
- [86] D. Li, P. Cheng, and A. . Neumann, "Contact Angle Measurement By Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA)," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 39, pp. 347–382, 1992.
- [87] G. Para, E. Jarek, and P. Warszynski, "The Hofmeister series effect in adsorption of cationic surfactants—theoretical description and experimental results," *Adv. Colloid Interface Sci.*, no. 122, pp. 39–55, 2006.
- [88] F. Hofmeister, "Zur Lehre von der Wirkung der Salze - Zweite Mittheilung," *Arch. Für Exp. Pathol. Pharmacol. Leipzig*, vol. 24, no. 4–5, pp. 247–260, 1888.
- [89] L. Vrbka, M. Mucha, B. Minofar, P. Jungwirth, E. C. Brown, and D. J. Tobias, "Propensity of soft ions for the air/water interface," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, no. 9, pp. 67–73, 2004.
- [90] W. Kunz, P. L. Nostro, and B. . Ninham, "The present state of affairs with Hofmeister effects," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, no. 9, pp. 1–8, 2004.
- [91] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, and L. G. Sillén, *Stability Constants*, The Chemical Society. London, 1957.
- [92] "NF EN 1426, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille." 2007.
- [93] "NF EN 1427, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du point de ramolissement-Méthode Bille et Anneau." 2007.
- [94] T. G. Mason, "New fundamental concepts in emulsion rheology," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 4, pp. 231–238, 1999.

- [95] S. R. Derkach, "Rheology of emulsions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 151, pp. 1–23, 2009.
- [96] T. G. Mason, "Rheology of Emulsions," Princeton University, 1995.
- [97] T. G. Mason, M.-D. Lacasse, G. S. Grest, D. Levine, J. Bibette, and D. A. Weitz, "Osmotic pressure and viscoelastic shear moduli of concentrated emulsions," *Phys. Rev. E*, vol. 56, no. 3, pp. 3150–3166, 1997.
- [98] I. Masalova, R. Foudazi, and A. Y. Malkin, "The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 375, pp. 76–86, 2011.
- [99] K. . Birdi, *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications*, CRC Press, 2009.
- [100] L. Boucard, V. Schmitt, F. Farcas, and V. Gaudefroy, "Bitumen emulsions formulation and destabilisation process relationship: influence of salts addition," *Road Mater. Pavement Des.*, vol. 16, no. sup1, pp. 330–348, 2015.
- [101] S. Acevedo, B. Borges, F. Quintero, V. Piscitelly, and Luis B. Gutierrez, "Asphaltenes and Other Natural Surfactants from Cerro Negro Crude Oil. Stepwise Adsorption at the Water/ Toluene Interface: Film Formation and Hydrophobic Effects."
- [102] P. Chaverot, A. Cagna, S. Glita, and F. Rondelez, "Interfacial Tension of Bitumen–Water Interfaces. Part 1: Influence of Endogenous Surfactants at Acidic pH," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 790–798, Mar. 2008.

Thèse de Doctorat

Laure BOUCARD

Déstabilisation des émulsions de bitume et évaluation du comportement à l'interface huile/eau

Evaluation of bitumen emulsions destabilization and of the oil/water interface behavior

Résumé

La compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le processus de déstabilisation des émulsions est fondamentale pour prédire le comportement au jeune âge des mélanges à l'émulsion de bitume. Ce travail de thèse vise à identifier les différents mécanismes et à déterminer les paramètres influant sur la stabilité d'émulsions directes concentrées dans des conditions de non séchage. Afin d'étudier la rupture des émulsions, des systèmes modèles et réels ont été formulés avec différentes huiles (bitume, huiles de silicone et d'hexadécane) et différents tensioactifs cationiques (sel d'ammonium quaternaire et diamine). Pour simuler les phénomènes (relargage d'espèces ioniques en solution avec ou sans remontée de pH) intervenant lors de la mise en contact des émulsions avec les granulats, différentes solutions électrolytiques (NaOH, NaCl et KBr) ont été utilisées pour les déstabiliser. Le comportement des systèmes a été étudié en cours de déstabilisation. Des méthodologies et des outils ont été mis en place et ont permis de classer les émulsions selon leur processus et cinétiques de déstabilisation en réalisant des observations macroscopiques, microscopiques et en utilisant la rhéologie (plus particulièrement l'évolution de l'angle de phase du liant). Ces travaux ont permis d'identifier les mécanismes (floculation, coalescence et percolation) intervenant dans le processus de déstabilisation et de déterminer les paramètres influant tels que la concentration en électrolyte, la température et la composition du bitume. Enfin l'action des fractions cristallisables et des acides naphthéniques du bitume sur la déstabilisation des émulsions a été établie et discutée.

Mots clés

Emulsion, Bitume, Formulation, Déstabilisation, Coalescence, Floculation, Rhéologie, Interface

Abstract

Understanding the physical-chemical phenomena occurring in the emulsion breaking process is fundamental to predict the behavior of bitumen emulsion cold mixtures at fresh state. This work aims to identify the different mechanisms involved, and determine the parameters influencing the stability of concentrated oil-in-water emulsions without drying. To study the emulsion breaking, models and real systems have been formulated with different oils (bitumen, silicone and hexadecane oils) and different cationic surfactants (quaternary ammonium salt and diamine). In order to simulate the phenomena (release of ionic species in solution with or without pH rising) occurring when the emulsion is put into contact with the aggregates, different electrolyte solutions (NaOH, NaCl and KBr) were used as destabilizing agent. The emulsions behavior was monitored throughout the destabilization using specifically developed methodologies and tools. Emulsions have been ranked in function of their destabilization kinetics and process by performing macroscopic and microscopic observations and by using rheology (especially by following the phase angle evolution of the binder). This work has permitted mechanisms identification (flocculation, coalescence and percolation) involved in the destabilization process and to determine the main factors influencing it such as electrolyte concentration, temperature and bitumen composition. Finally, the impact on the emulsion destabilization of the crystallized fractions and naphthenic acids of bitumen was demonstrated and discussed.

Key Words

Emulsion, Bitumen, Formulation, Destabilization, Coalescence, Flocculation, Rheology, Interface